

PhD ÉRTEKEZÉS

**KETONOK HETEROGÉN KATALITIKUS
TRANSZFER HIDROGÉNEZÉSE OXIDOKON**

SZÖLLŐSI GYÖRGY

TÉMAVEZETŐ: DR. BARTÓK MIHÁLY
egyetemi tanár,
a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
SZERVES KÉMIAI TANSZÉK
SZEGED, 2002



*„Minden, minden és minden egyes dolog fontos.
És semmi, ami jó, nem megy gyorsan.”*

Sikwalxlelix,
Bella Coola indián javasasszony

TARTALOMJEGYZÉK

I.	BEVEZETÉS	1
II.	IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
	II.1. A TRANSZFER HIDROGÉNEZÉS TÖRTÉNELMI ÁTTEKINTÉSE	4
	II.2. AZ OXID KATALIZÁLT TRANSZFER HIDROGÉNEZÉS	
	MECHANIZMUSA	9
III.	KÍSÉRLETI RÉSZ	26
	III.1. A FELHASZNÁLT VEGYÜLETEK ÉS TISZTÍTÁSUK	26
	III.1.1. A felhasznált szerves vegyületek	26
	III.1.2. Az alkalmazott katalizátorok	27
	III.1.3. Más anyagok	27
	III.2. AZ OXIDOK JELLEMZÉSE	28
	III.3. A KATALITIKUS REAKCIÓK	28
	III.3.1. Az átáramlásos rendszerű mérési módszer	28
	III.3.2. A termékek analízise	33
	III.3.3. Az impulzus rendszerű mérési módszer	33
	III.4. ADSZORPCIÓS MÉRÉSEK	34
IV.	KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK	36
	IV.1. TELÍTETT KETONOK ÁTALAKULÁSA MgO-ON	38
	IV.2. TELÍTETLEN KETONOK ÁTALAKULÁSA MgO-ON	44
	IV.3. 2-BUTANON ÁTALAKULÁSA OXIDON	47
	IV.4. A MgO KEZELÉSÉNEK HATÁSA A TRANSZFER	
	HIDROGÉNEZÉSRE	49
	IV.5. A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE	56
	IV.5.1. A katalizátorok jellemzése fizikai módszerekkel	56
	IV.5.2. A katalizátorok jellemzése kémiai módszerekkel	60
	IV.6. A KLÓRVEGYÜLETEK REAKCIÓJA	62

IV.7. A MgO FELÜLETÉN ADSZORBEÁLT TERMÉKEK AZONOSÍTÁSA	65
IV.8. A REAKCIÓ MECHANIZMUSA EREDMÉNYEINK FÉNYÉBEN	74
V. ÖSSZEFOGLALÁS	85
VI. SUMMARY	89
VII. IRODALOMJEGYZÉK	94
VIII. PUBLIKÁCIÓK	101
VIII.1. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ PUBLIKÁCIÓK	101
VIII.2. AZ ÉRTEKEZÉS ANYAGÁHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK	103
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	

AZ ÉRTEKEZÉSBEN HASZNÁLT JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

A :	hidrogénakceptor
D :	hidrogéndonor
FÁS :	folyadékáramlási sebesség
FT-IR :	Fourier-transzformációs infravörös
IR :	infravörös
TCE :	tetracianoetilén

I. BEVEZETÉS

A szerves vegyiparban ma már főleg olyan módszereket alkalmaznak, amelyek számos követelménynek megfelelnek. Ez a hagyományos módszereknek egyre tökéletesebb katalitikus módszerekkel való felváltásával érhető el. Napjainkban az ipar egyre gazdaságosabb módszereket, egyre hatékonyabb katalizátorokat követel. Az alkalmazott módszerek gazdaságosságát a katalizátor újrahasználhatósága, élettartama, ára és a termékhozamok nagyban befolyásolják. Rendkívül fontos a használt berendezések egyszerűsége és ezek alkalmazhatósága több reakciófajta kivitelezésére. Egy termék előállítását a lehető legbiztonságosabb módszerrel kell megvalósítani, amennyiben lehetséges, kiküszöbölve a mérgező, valamint a tűz- és robbanásveszéllyel fenyegető anyagok használatát. A gazdaságosság mellett nem hanyagolhatók el a környezetvédelmi szempontok sem. Ezért a hasznos termék kinyerésére minél egyszerűbb, kevés szerves oldószert igénylő módszereket kell alkalmazni úgy, hogy a lehető legkevesebb szerves hulladék maradjon vissza.

Mindezek a szempontok indokolják az egyre gyakrabban alkalmazott heterogén katalitikus módszerek bevezetését mind a nagyipari méretekben előállított és alkalmazott anyagok, mind a szerves finomvegyszerek gyártásában [1,2]. A heterogén katalizátorok sok esetben sikerrel váltották fel a homogén katalizátorokat, kezdve a szilárd sav- illetve báziskatalizátoroktól a módosított fémkatalizátorokig [3,4]. Bár a heterogén katalizátorokat felhasználó legnagyobb ipar a kőolajipar marad, a gyógyszerek, illatanyagok, agrokemikáliák előállításához szükséges vegyületek szintézisében is egyre gyakrabban alkalmaznak heterogén katalizátorokat [5].

A heterogén katalizátorok széles körű alkalmazása tette szükségessé ezek alapos tanulmányozását. Rendkívüli jelentősége van az egyes reakciókban aktív felületi helyek azonosításának, a felületen végbemenő folyamatok megismerésének, a katalizátorszerkezet és az aktivitás, illetve a szelektivitás közti összefüggések

megismerésének. Fontos az esetleges aktivitáscsökkenés okainak felismerése és olyan módszerek feltárása, amelyekkel e csökkenés kiküszöbölhető, vagy legalább lassítható. Az ilyen irányú kutatások a múlt század elejére nyúlnak vissza, és jelentőségük gyors iramban nőtt az egyre tökéletesebb vizsgálati módszereknek köszönhetően [6,7]. Ma már számos olyan fizikai és kémiai módszer áll a kutatók rendelkezésére, amelyek segítségével jellemezni lehet a katalizátor tömbi szilárd fázisát, a katalitikusan aktív szilárd felületet és az ezzel kapcsolatban lévő reaktánsokból és termékekből álló folyadék- vagy gázfázist. A felületvizsgáló módszerek alkalmazása értékes információkat szolgáltatott a reakciókban résztvevő aktív helyek természetéről, a reaktánsok adszorpciójának módjáról, az adszorbeált felületi termékek természetéről és kölcsönhatásaikról. Egyúttal szükségessé vált az ezekkel a módszerekkel kapott eredmények összevetése a reakció körülményei között alkalmazható kémiai módszerek eredményeivel. A kémiai módszerek alkalmazása mellett szól olcsóságuk és a viszonylag egyszerű kivitelezhetőségük is. Ugyanakkor a megfelelően választott tesztmolekulák reakcióiból értékes információkhoz juthatunk a felületi aktív helyek minőségére és mennyiségére, valamint a felületen lejátszódó elemi lépésekre vonatkozóan.

Kutatásaink során tanulmányoztuk ketonok alkoholokká történő redukálását. Mint ismeretes, a karbonilvegyületek homogén rendszerekben könnyen redukálhatók. Több módszer ismeretes erre a célra, amelyek közül a legjelentősebbek a hidridek használata redukálószerként [8,9] és a Meerwein-Verley-Ponndorf redukció alumínium alkoholátok [10] alkalmazásával. Karbonilvegyületek alkoholokká alakítása megoldható heterogén fémkatalizátorokon végzett hidrogénezéssel is. A homogén rendszerekhez képest ez utóbbi módszer jelentős előnye a termékek egyszerű kinyerésében, a katalizátor többszöri felhasználhatóságában, illetve a reakciók egyszerű kivitelezésében és folyamatossá tételében rejlik. A fő hátrányt a használt katalizátorok magas ára és a robbanásveszéllyel járó hidrogéngáz alkalmazása jelenti. Ezen szempontok indokolták azt, hogy olyan módszert válasszunk, amely rendelkezik a heterogén katalitikus rendszerek

előnyeivel, nem igényel rendkívüli biztonsági intézkedéseket, valamint a használt katalizátor olcsó és könnyen hozzáférhető. Karbonilvegyületek transzfer hidrogénezése alkoholokkal oxidkatalizátorokon olyan módszernek bizonyult, amely teljesíti ezeket a követelményeket [11].

Célul tűztük ki a ketonok transzfer hidrogénezésének tanulmányozását oxidkatalizátorokon 2-propanolt alkalmazva hidrogéndonorként. A reakciókat gázfázisban, folyamatos átáramlásos rendszerben végeztük. Tanulmányaink nagy részét MgO-on végeztük, mivel a munkánk megkezdéséig megjelent közlemények nagy része arra világított rá, hogy ezzel a katalizátorral érhető el a legjobb eredmény, de az oxidjelleg szerepét hangsúlyozandó más oxidokat is vizsgáltunk. Ebben a reakcióban nyitott kérdés a reaktánsoknak felületen való adszorpciójának módja és az adszorbeátumok kölcsönhatása. Vizsgáltuk számos reakcióparaméter hatását a katalizátor aktivitására, valamint szelektivitására. Bár a szakirodalom szerint a katalizátor mérgeződését nagyrészt a telítetlen karbonilvegyületek esetében tanulmányozták, vizsgálataink során kiderült, hogy ez telített ketonok esetében is bekövetkezik. Ez indokolta azirányú törekvéseinket, hogy azonosítsuk azon felületi aktív helyeket, amelyeken a reakció lejátsszódik, és azokat, amelyek a felület mérgeződéséért felelősek. E célból tömbi és felületi vizsgálati módszereket, valamint egy kémiai tesztreakciót használtunk. Ugyanakkor törekvéseink kiterjedtek olyan módszer kidolgozására is, amelynek alkalmazása lehetővé teszi a katalizátor élettartamának meghosszabbítását, a mérgezett katalizátor egyszerű regenerálását vagy jó esetben a mérgeződés teljes kiküszöbölését.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

II.1. A TRANSZFER HIDROGÉNEZÉS TÖRTÉNELMI ÁTTEKINTÉSE

Transzfer hidrogénezésnek nevezhető minden olyan szerves kémiai átalakulás, amely során egy szerves molekulában kovalensen kötött hidrogén intra- vagy intermolekulárisan megváltoztatja kötődési helyét [12]. E definíció szerinti reakciók feloszthatók a következő reakciótípusokra: hidrogénvándorlás egy molekulán belül, hidrogénátadás azonos molekulák között és hidrogénátvitel különböző molekulák között, ez utóbbi a szó szorosabb értelmében vett transzfer hidrogénezés. Mindhárom reakciótípus kivitelezhető termikusan, homogén vagy heterogén katalitikus, illetve fotokémiai úton. A továbbiakban kizárólag a katalitikus transzfer hidrogénezésekkel foglalkozunk. A reakcióban a hidrogént szolgáltató molekulát donornak (D), a hidrogént fogadó molekulát akceptornak (A) nevezik [12]. Általánosan a reakció a II.1. sémán látható módon írható fel.

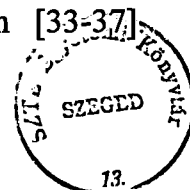


II.1. séma. A transzfer hidrogénezések általános reakcióegyenlete

A katalitikus transzfer hidrogénezés alapos tanulmányozása az 1950-es évek elejétől kezdődött, amikor Braude és munkatársai igazolták, hogy a hidrogén-transzfer bizonyos szerves molekulákból számos szerves akceptorra enyhe reakció-körülmények között is megvalósítható [13]. Bár addig is jelent meg néhány munka e területen, jelentőségük nem volt akkora, hogy magukra vonják a kutatók figyelmét, az elért alacsony hozamok, illetve az alkalmazott erélyes reakciókörülmények

(magas hőmérséklet) miatt. A reakció leírása már a század elején megtörtént, amikor Knoevenagel és Bergdolt először észlelte a dimetil-1,4-dihidrotereftalát diszproporcionálódását fém palládiumon dimetil-tereftaláttá és *cisz*-dimetil-hexahidrotereftaláttá [14]. Néhány évvel később Wieland hasonló reakciót észlelt dihidronaftalin esetében is [15]. Ekkor Wieland feltételezte, hogy a reakció végbemegy az akkor még ismeretlen ciklohexadiénnel is, amit később, az 1930-as években Pavlov és Zelinski, valamint Corson és Ipatieff igazoltak [16,17]. 1952-ben Braude és munkatársai etilén- és acetilénszármazékokat redukáltak magas kitermeléssel nagytisztaságú termékekké ciklohexénnel tetrahidrofuránban 65°C-on palládium katalizátor jelenlétében [13]. Ezt követően az angol kutatócsoport alapos vizsgálatokat folytatott a reakciómechanizmust és a módszer alkalmazhatóságát tanulmányozva, több szerves funkciós csoport esetében is sikert érve el [18-24].

Néhány évvel később kezdtek alkalmazni transzfer hidrogénezésekben homogén katalizátorokat [25,26], és ezeket rövid időn belül széleskörűen alkalmazták a szerves kémiai szintézisekben [27,28]. A reakció igazi versenytársat jelentett a hidridekkel végrehajtott redukcióknak és a molekuláris hidrogént alkalmazó homogén, illetve heterogén katalitikus módszereknek. Az előzőekhez viszonyítva jelentős előnyt jelentett a redukáló reaktáns alacsony ára és a reakcióelegy egyszerűbb feldolgozása, az utóbbi módszerekkel szemben a veszélyes hidrogéngáz, és az ezzel járó berendezések használatának elkerülése jelentett nem elhanyagolható előnyt [28]. Az alkalmazott katalizátorok fém sók, illetve gyakrabban fémkomplexek, amelyek közül a Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Ni és Co komplexei bizonyultak hatásosaknak [27-31]. A donor, az akceptor és a ligandumok megfelelő kiválasztása esetén a reakcióban a kívánt termék elfogadható kitermeléssel képződött. A homogén katalitikus transzfer hidrogénezések jelentősége a szerves szintézisekben megnőtt, amikor királis ligandumok alkalmazása lehetővé tette magas optikai tisztaságú termékek előállítását [32]. Számos királis ligandum használata kiemelkedő eredményekhez vezetett különböző funkciós csoportok redukálásában, így a módszert gyakran alkalmazták enantioszelektív szintézisekben [33-37].



Napjainkban egyre gyakoribbak a próbálkozások a homogén fázisban jól működő katalizátorok heterogenizálására, bár ezek az anyagok egyelőre a homogén katalizátoroknál kevésbé hatékonyak [38,39].

A Braude és Lintead csoportja által közölt eredmények [18-20] új lendületet adtak a fémekkel katalizált heterogén katalitikus transzfer hidrogénezések tanulmányozásának. Az enyhe reakciókörülmények között kivitelezett és nagy termeléssel lejártsódó reakciók csábító lehetőséget nyújtottak a szerves szintézisekkel foglalkozó kutatók számára. Katalizátorként tömbi, finoman diszpergált vagy hordozókra felvitt fémeket (Pd, Ni, Rh, Ru, Pt, Ir, Os, Co) használtak [28,40-43]. Hidrogéndonorként heterogén katalitikus körülmények között a leghatékonyabbaknak a cikloolefinek bizonyultak [27,28,43], de gyakran használtak donorként alkoholokat is, etanolt, 2-propanolt, benzilalkoholt, benzhidrolt, hidrokinnont [28,41,43,44]. A módszer alkalmasnak bizonyult különféle szerves funkciós csoport redukálására. Alkalmazták alkének, alkinek, aromás szénhidrogének hidrogénezésére; nitroarének, aldehidek, ketonok, nitrilek, azidok redukciójára; C–O, C–N, C–Halogén kötések hidrogenolízisére [27,28].

Nem sokkal Braude és Linstead munkái [13,18-24] után, az 1956-ban megrendezett Első Nemzetközi Katalízis Konferencián számoltak be először oxidkatalizátorokon végrehajtott heterogén katalitikus transzfer hidrogénezésről [45]. α,β -Telítetlen aldehideket és ketonokat redukáltak alkoholokkal MgO-, CaO-, Al₂O₃-, ZnO-, CdO-katalizátorokon gázfázisban, átáramlásos rendszerben. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy az eredmények nem bizonyultak reprodukálhatóaknak. A munka előzményeként megemlíthető, hogy ezzel rokon reakciókat, például olefinek izomerizációját különböző oxidon [46], és etilnaftalin dehidrogénezését CaO-on [47], már korábban sikerült végrehajtani. Az oxidkatalizált transzfer hidrogénezés leírását megelőzte Quattlebaum és munkatársai [48], majd Jones és munkatársai [49] munkái, amely során tanulmányozták butadién előállítását oxidkatalizátorokon acetaldehid és etanol elegyből vagy csak etanolból kiindulva [50,51]. A reakcióban krotilalkohol köztitermék keletkezik, amely képződése csakúgy, mint az 1-butanolé

butiraldehidből [48], transzfer hidrogénezéssel történik. Mivel célkitűzéseink között ketonok redukciójának tanulmányozása szerepelt, a továbbiakban történelmi áttekintésünkben csak a karbonilvegyületek oxidkatalizált heterogén katalitikus transzfer hidrogénezésével foglalkozunk.

A nagy gyakorlati jelentőségű módszer leírását hamarosan számos, alapos tanulmány követte. A 60-as évek elején folyadékfázisban és szobahőmérsékleten is alkalmaztak Al_2O_3 -ot benzaldehidszármazékok redukciójára [52], majd gázfázisban alifás aldehideket és ketonokat redukáltak MgO -katalizátoron [53]. CaO -on 593 K-en 2-butanont [54], 2,2% Na^+ -t tartalmazó Al_2O_3 -on aldehideket és ketonokat redukáltak 2-propanollal [55,56]. Klemm és munkatársai tanulmányozták Al_2O_3 -on metanol jelenlétében hidroaromás ketonok átalakulásait. Az alkohol hatására az átrendeződést redukció előzi meg [57-60], így 2,3,4,5,6,6-hexametil-2,4-ciklohexadiénből nagy termeléssel kaptak hexametilbenzolt [60].

Al -, Ca - és Mg -foszfátokat is alkalmaztak katalizátorként 2-butanon és 2-propanol reakciójában [61]. A mechanizmusra deuteroalkoholok használatának eredményeiből [62,63], vagy SiO_2 és MgO keverékeken [64] vagy MgO -, CaO -, SrO - és BaO -katalizátorokon [65] elért eredményekből következtek. A reakció kinetikáját hidroxipatiton ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) Kibby és Hall [66], MgO -on Takezawa és Kobayashi [67,68] vizsgálta. Ezt követően ketonok gázfázisú transzfer hidrogénezésének vizsgálata az oxidok széles skálájára kiterjedt, beleértve a La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 oxidokat is [69,70].

Folyadékfázisban aldehidek és ketonok redukcióját dehidratált Al_2O_3 -on [71] vagy hidratált ZrO_2 -on [72] végezték, 2-propanolt vagy diisopropil-karbinolt használva donorként. Szteroid ketonokat szelektíven a 3-as pozícióban és kiváló β -sztereoszelektivitással redukáltak [71].

A gázfázisú transzfer hidrogénezésben a 80-as évek elejétől vezették be zeolitok használatát, mint potenciális alakszelektív katalizátorokat. Alifás aldehideket, cikloalkanonokat redukáltak X-típusú zeoliton 2-propanollal [73].

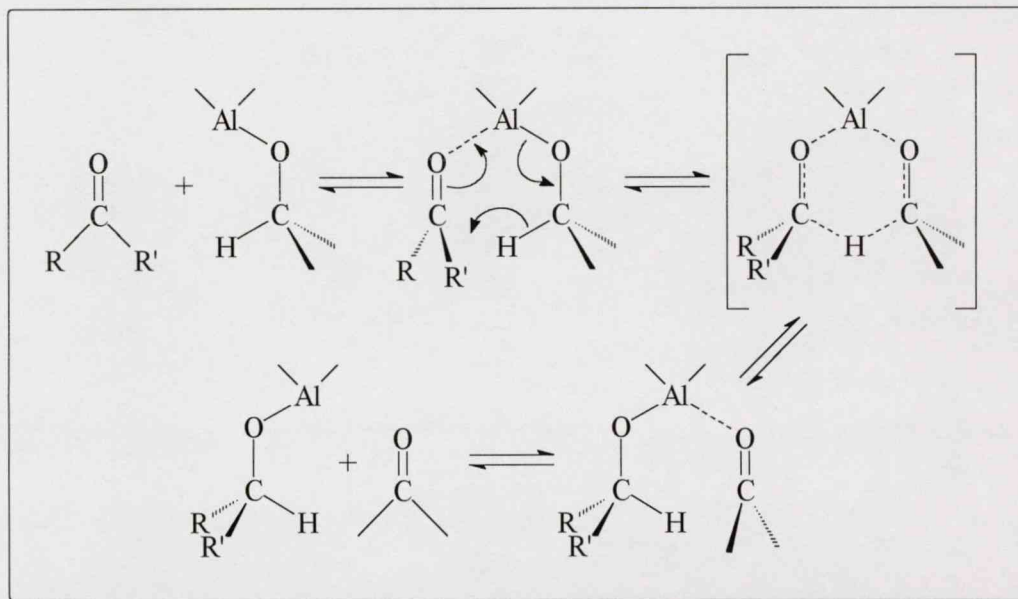
Bázikus oxidokkal szerzet tapasztalataikat felhasználva [74,75] egy lengyel kutatócsoport tanulmányozta akrilonitril, oxiránok, sztirol, alifás és aromás nitrovegyületek, aldehidek, dialkil-, alkil-aril- és ciklusos ketonok redukcióját alkoholokkal főként MgO-on [76-80]. Erős szervetlen savakkal kezelt MgO használatával alkil-aril-ketonokból e módszerrel gázfázisban alkenilaromás vegyületeket állítottak elő [81] majd hosszú szénláncú szimmetrikus ketonokat is eredményesen redukáltak alkohollá, illetve alkénné [82,83].

Az első oxiddal katalizált transzfer hidrogénezés [45] után 1991-ben számoltak be újra olyan kísérletről, amely során ezzel a módszerrel egy α,β -telítetlen ketont redukáltak a megfelelő telítetlen alkohollá MgO-on [84]. Ivanov és társai számos, különböző jellegű oxidon vizsgálta aceton és etanol reakcióját, a reakció közben keletkező felületi termékek azonosítására IR spektroszkópiát használtak [85]. A közelmúltban egy spanyol kutatócsoport vizsgálta bázikus oxidok aktivitását szerves kémiai reakciókban [86,87], vizsgálataikat kiterjesztve akrolein [88] és citrál [89] gázfázisú transzfer hidrogénezésére is, azonban mindkét esetben csak alacsony α,β -telítetlen alkoholszelektivitást tudtak elérni. Citrál reakcióját folyadékfázisban is vizsgálták a donorként alkalmazott alkoholok forráspontján MgO-on és CaO-on [90] majd kalcinált kettős hidroxidokon [91-93]. Kalcinált kettős hidroxidokat gázfázisban is alkalmaztak ketonok redukációjában [94], hiszen ezek 673 K fölötti kalcinálás hatására finoman diszpergált, nagy felületű, egyenletes részecskeméretű, bázikus jellegű kettős oxidokká alakulnak, amelyek kiváló katalizátorai a transzfer hidrogénezéseknek [95]. Folyadékfázisban 4-*terc*-butilciklohexanon transzfer hidrogénezése SiO₂-Al₂O₃-on, MCM-41-en vagy USY zeoliton a termodinamikailag stabilabb *transz*-4-*terc*-butilciklohexanolhoz vezetett, míg a β -zeoliton fellépő alakszelektivitás a *cisz* izomer képződésében nyilvánult meg [96-98]. Ketonok folyadékfázisú transzfer hidrogénezése agyagásványokon, K-10 montmorilloniton, 2-propanolban bázikus körülmények között jó kitermeléssel a megfelelő alkohol képződéséhez vezetett [99].

II.2. AZ OXID KATALIZÁLT TRANSZFER HIDROGÉNEZÉS MECHANIZMUSA

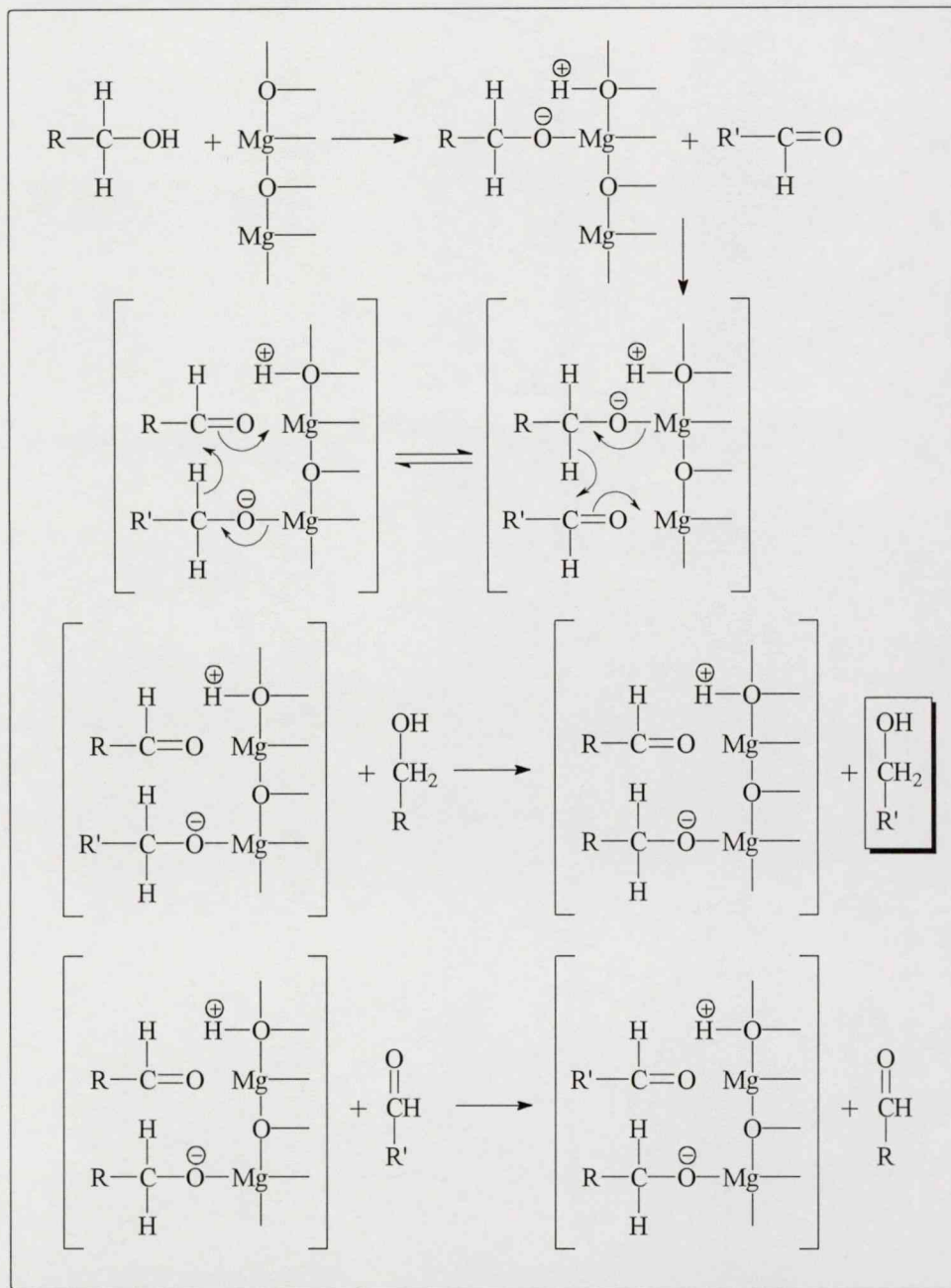
Amint a transzfer hidrogénezések e rövid és bizonyára nem teljes történeti áttekintéséből is kiderült, a reakció jelentősége nem csekély, alkalmazása jóval költségesebb módszereket válthat fel. Ez indokolta a reakció mechanizmusának tisztázására irányuló erőfeszítéseket, amelyek kiterjedtek az oxidok felületének alapos tanulmányozására is, amelyet egyre tökéletesebb felületvizsgálati módszerek kidolgozása segített. A következőkben a karbonilvegyületek oxidokkal katalizált transzfer hidrogénézésének mechanizmusát tekintjük át.

Már az első oxidokon végzett keton transzfer hidrogénezések leírásakor kiderült, hogy a reakció a szilárd felületen a Meerwein-Verley-Ponndorf redukcióhoz és Oppenauer oxidációhoz hasonló mechanizmus szerint játszódik le [45]. Ezt a homogén reakciót 1925-ben Meerwein és Schmidt [100] és tőlük függetlenül Verley [101] aldehidek redukciójára írták le. Egy évvel később Ponndorf kiterjesztette a reakció alkalmazhatóságát ketonokra [102], majd Oppenauer szteroid szekundér hidroxilcsoport oxidációjára használta [103]. A reakció alumínium-alkoholátok hatására játszódik le, kulcslépése, amint ez a II.2. sémán látható, az alkoxicsoporthól történő hidridanion átadás egy hatta-gú ciklusos átmeneti állapoton keresztül a karbonil szénatomra [104,105]. Ezt megelőzi a karbonilcsoport aktiválása, amely során ennek oxigénatomja a központi fémhez koordinálódik [106]. Mivel a keletkező új alkoxicsoporthoz erősebben kötődik a fémhez, mint az újonnan kialakuló karbonilvegyület [107], ez utóbbi lehasad. A redukció végterméke az ezt követő alkoholízis után szabadul fel az alkoholátból, amely lépésben a protont az oldószerként alkalmazott alkohol szolgáltatja. Ezt a reakciómechanizmust kinetikai és optikailag aktív szubsztátumokat alkalmazó tanulmányokkal igazolták [108-111]. Megállapították, hogy bár a reakció kulcsfontosságú lépése a hidridanion átadása, a sebesség-meghatározó lépés a vegyes alkoholáthoz vezető, az alumínium alkoholát és a jelenlévő alkohol közötti reakció [109,110].



II.2. séma. Meerwein-Verley-Ponndorf redukció mechanizmusa

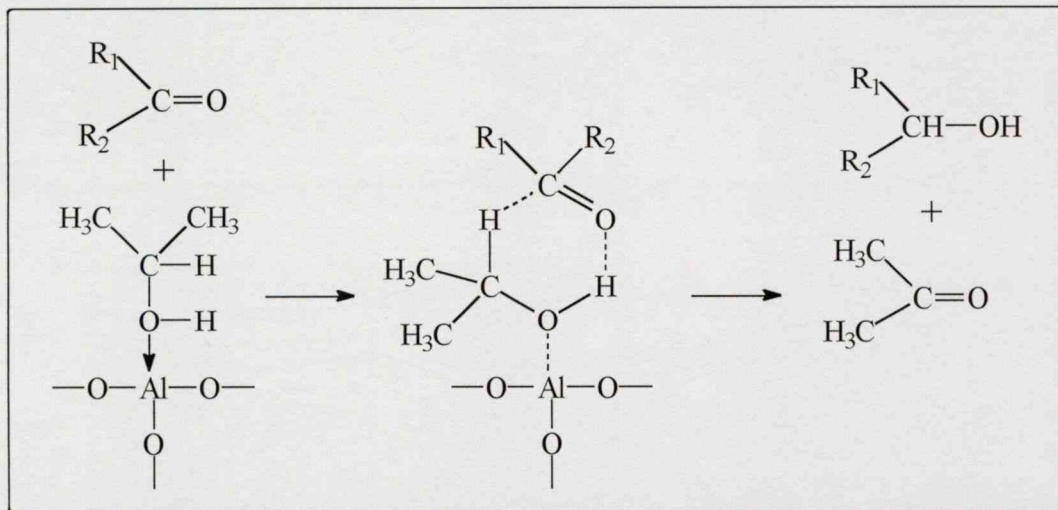
Már az első vizsgálatok alkalmával feltételezték, hogy az oxidkatalizált karbonilvegyületek transzfer hidrogénezésének mechanizmusa hasonló a Meerwein-Verley-Ponndorf reakció mechanizmusához [45]. Amint a II.3. sémán látható, a kezdetekben feltételezett mechanizmus szerint a reakció két felületi fématomon játszódik le. Az alkohol disszociatív adszorpcióját tételezték fel, és a keletkező felületi alkoxid deszorpcióját a gázfázisból közelítő alkohol proton átadásával magyarázták [45]. CaO-on végzett kísérletek azt mutatták, hogy míg 593 K-en 2-butanon és 2-propanol között lejátszódik a transzfer hidrogénezés, addig ugyanezen a hőmérsékleten a 2-propanol egymagában nem dehidrogéneződik, vagyis a donor molekula dehidrogéneződése és az akceptor redukciója nem egymást követő, hanem egyidejű folyamat [54]. Hasonló mechanizmust feltételezett Ramana és Pillai is Al_2O_3 -on, kihagyva a felületi centrumok pontos megjelölését, csak a hidridanion átadást vázolta fel [55,56]. Bár az aktív felületi centrumokat nem azonosították, a hidridanion átadást bizonyítani tudták (–)-menton redukciójának sztereokémiájával [56].



II.3. séma. Ballard és munkatársai feltételezett mechanizmusa [45]

A mechanizmus tisztázásában az első jelentős felismerést Sarf és munkatársai közölték. Amennyiben Al_2O_3 -on OD-csoportot tartalmazó 2-pentanolt használtak acetone redukciójára, a keletkező 2-propanolban is a hidroxilcsoportban jelent meg a deutérium [62]. A szerzők ezt úgy értelmezték, hogy az alkohol az oxigénatomjával

asszociatíván koordinálódik a felületi alumínium ionokhoz, így a keton a felület érintése nélkül egy hattagú átmeneti állapoton keresztül jut a hidridanionhoz és a protonhoz (II.4. séma).



II.4. séma. Sarf mechanizmusa Al_2O_3 -on [62]

Ugyancsak deuteroalkoholok alkalmazása tette lehetővé a hidridanion átadás kísérleti bizonyítását. Patterson és Burwell megfigyelték, hogy 2-*d*-2-propanol reakciója 2-butanonnal 2-*d*-2-butanolt eredményezett Al_2O_3 -on [63]. Ezzel bizonyították, hogy a reakció Meerwein-Verley-Ponndorf típusú mechanizmus szerint játszódik le. A reakció izotópeffektusa bizonyította, hogy a hidridanion átadás a sebesség-meghatározó lépése a folyamatnak, a Meerwein-Verley-Ponndorf redukcióval ellentétben. SiO_2 -on is végbement a redukció, de ebben az esetben a reakciót a felületi szennyeződéseknek, elsősorban Al(III) -ionoknak tulajdonították. Az általuk felvázolt hattagú felületi átmeneti állapot a II.5. sémán látható. A felületi OH-, illetve OD-csoportoknak az alacsony hőmérsékleten észlelhető alkohol és keton közötti, enol formán keresztül lejátszódó, deutériumcserében tulajdonítottak szerepet [63]. Ezt követően még számos tanulmányban használtak deutériummal jelzett reaktánsokat, az eredmények minden esetben igazolták a karbinol szénen lévő

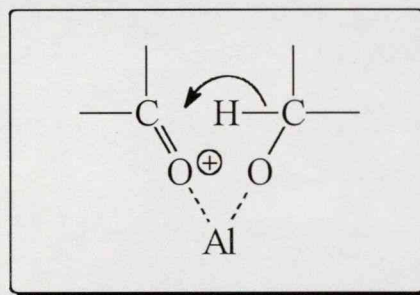
deutérium átadását a karbonil szénre, és ennek a lépésnek a sebesség-meghatározó jellegét. Ezt igazolta a karbinol szénen lévő hidrogén delokalizálhatósága és az alkohol a MgO-on mutatott transzfer hidrogénezésben való aktivitása között talált lineáris összefüggés is [65]. Az alkohol OD-csoportjából a

deutérium megjelenése az újonnan kialakuló hidroxilcsoporton is bebizonyosodott. Így e két alapvető reakciólépés kétségtelenül igazolódott [65-69].

Ezt követően a hangsúly olyan vizsgálatokra tevődött, amelyekben a reakcióban szerepet játszó felületi centrumokat kísérelték meg kimutatni. Bár az oxidfelület jellegének szerepét a különböző típusú oxidok, keverék oxidok [45,61] és a különbözőképpen előállított vagy előkezelt oxidkatalizátorok használata [54,62,63] is mutatta, ezen kutatásokban nagy előrelépést jelentett a felület savas, illetve bázikus centrumainak mennyiségi meghatározása, és az adatok, valamint a transzfer hidrogénezésben mutatott aktivitás közötti összefüggések feltárása.

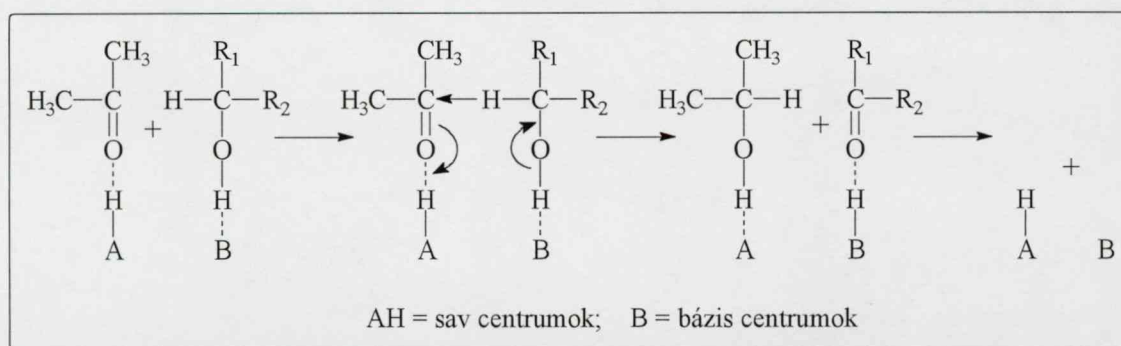
Niiyama és Echigoya meghatározta SiO_2 , MgO és különböző összetételű $\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}$ felületi savas és bázikus centrumainak számát piridin, illetve BF_3 adszorpcióval, majd a kapott adatokat összehasonlították etanol vagy 2-butanol és acetone reakciójának sebességével. Míg az etanol és acetone közötti reakció sebessége a MgO-tartalom függvényében hasonló görbét adott a felület bázikus centrumainak számának görbéjével, a 2-butanol és acetone közötti reakció eredménye sem a felületi bázikus, sem a savas centrumok számával nem volt összeegyeztethető. A szerzők arra következtettek, hogy ez utóbbi reakcióban valószínű mindkét típusú centrumok jelentős szerepet játszanak [64]. Ennek megfelelően a II.6. sémán látható mechanizmust írták fel.

Okamoto és társai MgO, CaO, SrO és BaO felületi bázikus centrumainak számát és erősségét hozták összefüggésbe az oxidok aktivitásával. Bár a MgO

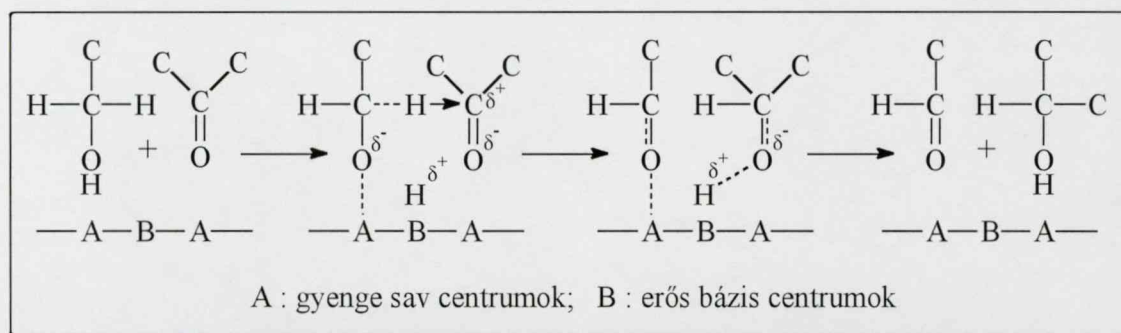


II.5. séma. Patterson és Burwell által javasolt átmeneti állapot Al_2O_3 -on [119]

felületén a bázikus centrumok száma nagyobb volt, mint CaO-on, a két oxid nagyon hasonló aktivitását az erős bázikus centrumok közel egyenlő mennyiségével magyarázták. Így arra a következtetésre jutottak, hogy a reakcióban csak az erős bázikus centrumok vesznek részt [65]. Szerintük az alkohol egy gyenge sav-erős bázis aktív helyen disszociációval, a keton pedig a hidroxilcsoportról lehasadt hidrogénnel kötődik meg (II.7. séma) [65].



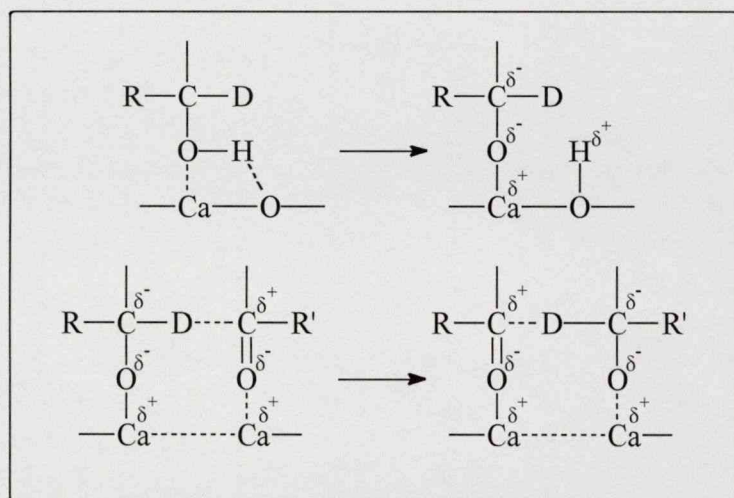
II.6. séma. Niiyama és Echigoya által felírt mechanizmus [64]



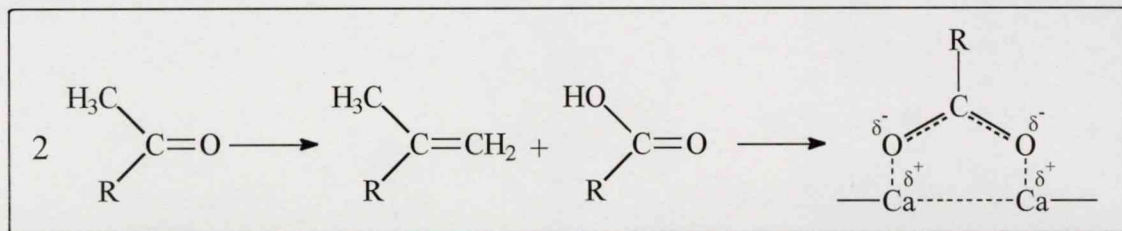
II.7. séma. Az Okamoto és munkatársai által felírt mechanizmus [65]

Kibby és Hall hidroxipatiton végzett kinetikai munkájukban azt találták, hogy mind az alkohol dehidrogéneződése, mind a transzfer hidrogénezés nulladrendű reakció [66]. A transzfer hidrogénezés egyensúlyi állandójának a hőmérséklettől való függetlensége a reakció nagyon kis entalpiaváltozását mutatta.

A két reakció aktiválási energiája között jelentős különbséget mértek, a dehidrogénezésé 22 ± 2 kcal/mol, míg a transzfer hidrogénezésé 12 ± 2 kcal/mol. Mivel mindkét reakció lassú lépése a hidridanion átadás, a két reakcióban nem azonos felületi termékek vesznek részt ebben a lépésben. Figyelembe véve, hogy a dehidrogénezés köztiterméke bizonyítottan a megfelelő felületi alkoholát [112-118], a transzfer hidrogénezésben asszociatív alkoholadszorpció valószínűsíthető. A szerzők azonban a transzfer hidrogénezés mechanizmusát a II.8. sémán bemutatott, Ballard és munkatársai által feltételezettthez (II.3. séma) hasonlóan írták fel. E tanulmányban a deutériummal jelzett alkohollal végzett kísérletek mellett először használtak IR spektroszkópiát a felületen képződött adszorbeátumok kimutatására [66]. Magas konverzióknál mindkét reakció inhibícióját tapasztalták, amit a keton erősebb adszorpciójának, illetve ennek mellékreakcióinak tulajdonítottak. A szekunder alkohol adszorpciója felületi karboxilátok kimutatásához vezetett [112], amelyeket a primer alkoholokból Al_2O_3 -on képződő felületi karboxilátok alapján azonosítottak [113]. A keton diszproporcionálódásával keletkező felületi karboxilátok jelenlétének tulajdonították a katalizátor mérgeződését (II.9. séma). A karbonsav mellett a megfelelő olefin keletkezésének kimutatása alátámasztotta e feltételezésüket.



II.8. séma. Kibby és Hall mechanizmusa hidroxipatiton [66]

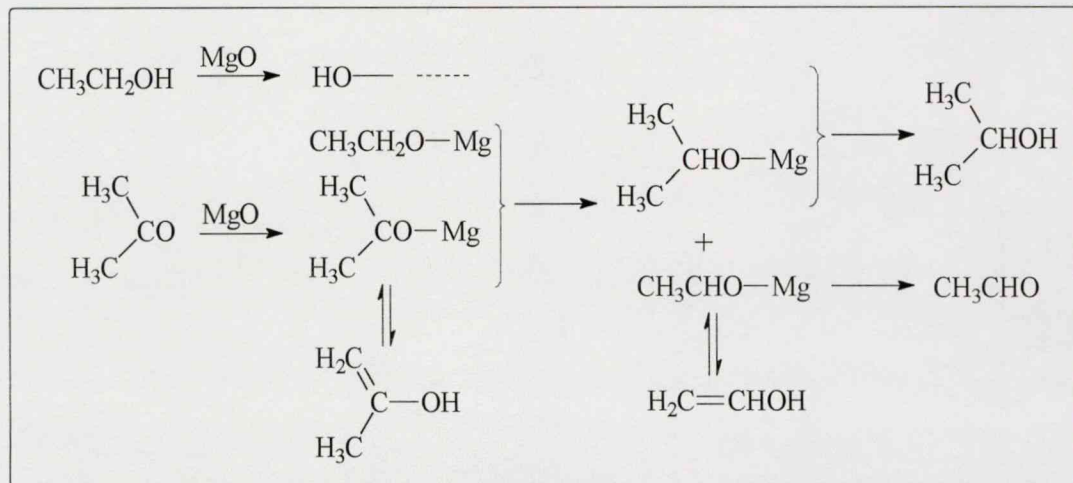


II.9. séma. Karbonsav képződése és adszorpciója a felületen [66]

Venkatasubramanian és társai munkájuk során felfigyeltek arra, hogy a karbonilvegyület jelenléte akadályozza az alkoholok dehidratációját. Ezt 2-propanol és a transzfer hidrogénezésben donorként nem használható 2-metil-2-propanol esetében is megfigyelték. Ezek alapján arra következtettek, hogy a reakció során az alkohol és a keton között kompetíció létezik azonos adszorpciós helyekért [69]. Mivel az alkoholok dehidratációja oxidokon Lewis sav- és báziscentrumból álló aktív helyen megy végbe [84,112], a keton jelenléte akadályozta az alkohol hozzáférését e centrumokhoz, tehát a transzfer hidrogénezés során a keton fog e centrumok valamelyikén megkötődni.

Takezawa és Kobayashi kinetikai méréseiket kiegészítették a katalizátor felületének IR spektroszkópiával végzett tanulmányozásával [67,68]. Kimutatták felületi alkoholát és karboxilát jelenlétét, de előző meghatározások alapján [118-120] a felületen gyengén adszorbeált ketont is azonosítottak. Meghatározták aceton és etanol reakciójának entalpiaváltozását (2,36 kcal/mol), valamint a reakció aktiválási energiáját (11,5 kcal/mol) [68], ezek közel azonos értékek az előzőekben közöltekkel [66]. Vizsgálataik a II.10. sémán látható mechanizmust eredményezték, amely során a reakció két felületre kötött reaktáns között játszódik le, ugyanakkor magyarázatot szolgáltat a keton metil-H-D cseréjére [68], ami Patterson és Burwell következtetéseihez hasonlóan enol-formán keresztül megy végbe [63].

A különböző alkálifém vagy alkáliföldfém ionokkal cserélt X zeoliton végzett telített aldehidek valamint citronellal redukciójának szelektivitása jelentősen függött

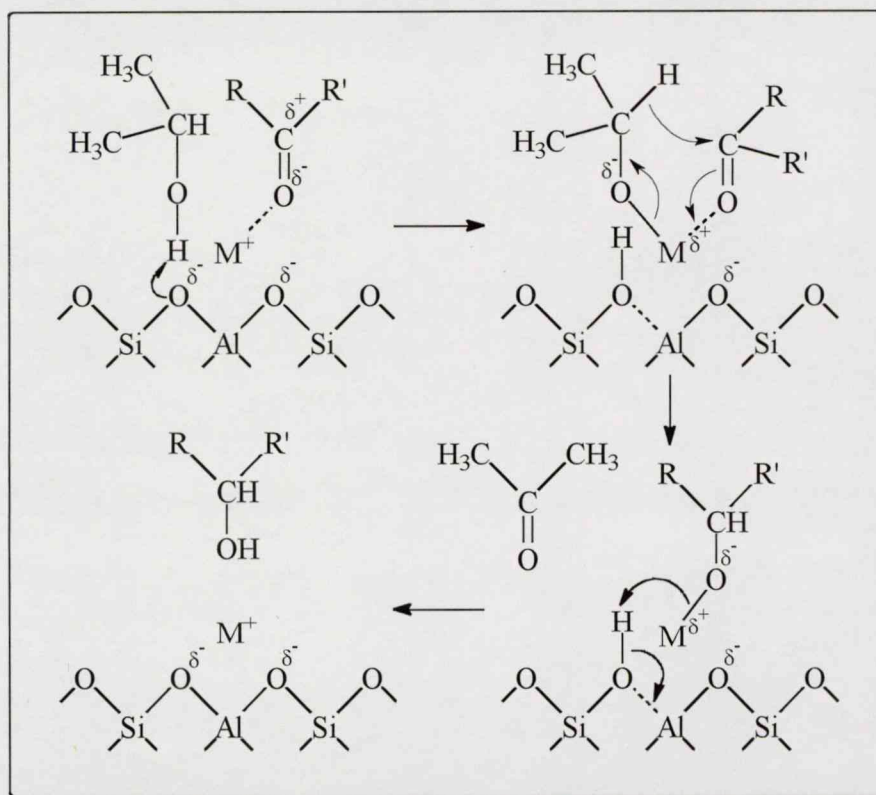


II.10. séma. Takezawa és Kobayashi által felírt mechanizmus MgO-on [68]

a kation minőségétől [73]. Telített aldehidek reakcióiban Na^+ cseréje Ca^{2+} kationra főként acetál képződéséhez vezetett. Citronellal reakciójában kimutatták az ioncserélt kation reakciót meghatározó szerepét. A kation Lewis-savasságának csökkenésével előtérbe került a citronellolt eredményező transzfer hidrogénezés az isopulegolhoz vezető addícióval szemben. Így érthető, hogy a szerzők olyan mechanizmust feltételeztek, amelyben ezeknek a kationoknak jelentős szerepet tulajdonítottak, amint ez a II.11. sémán látható.

A gázfázisú oxidkatalizált transzfer hidrogénezések értelmezéséhez új szemléletet hozott Gliński, Kijeński és társai munkássága. A MgO felületét több szempontból is jellemezték, megmérték a felületi hidroxilcsoportok, a kételektron donor centrumok és az egyelektron donor centrumok felületi koncentrációját is [76]. Ezeket IR spektroszkópiát használó felületi mérésekkel kiegészítve, két különböző hőmérsékleten előkezelt MgO-minta aktivitásbeli különbségéből, valamint BF_3 -dal mérgezett minta viselkedéséből jutottak arra a következtetésre, hogy a donor molekula aktiválásáért a felületi bázikus centrumok a felelősek.

Megállapították, hogy a kételektron donor felületi centrumokon nagy reaktivitású felületi hidrogén, míg az egyelektron donorcentrumokon kevésbé reaktív



II.11. séma. A redukció feltételezett mechanizmusa MX zeoliton [73]

hidrogén képződik [76]. ESR spektroszkópiai vizsgálatokkal igazolták, hogy csak a kevésbé erős elektron donor felületi centrumok regenerálhatók, az erősek irreverzibilisen mérgeződnek a reakció alatt [77]. Vizsgálataikból az is kitűnt, hogy ez utóbbiak jelenléte nem szükséges a transzfer hidrogénezés végbemeneteléséhez [77]. Igazolták a bázikus, illetve egyelektron donorcentrumok részvételét a reakcióban, de az oxid savas centrumainak szerepéről nem jutottak hasonló megállapításra [78]. A transzfer hidrogénezésben aktív centrumok meghatározásának céljából három keton reakcióját vizsgálták jónéhány oxidon, valamint szelektíven mérgezett MgO-on [79]. Így a különböző erősségű bázikus centrumokat *o*-nitroanilin ($pK_a=19,0$), 2,6-dimetilfenol ($pK_a\sim 11$), fenol ($pK_a=9,9$), benzoészav ($pK_a=4,2$) használatával, a savas centrumokat *n*-propilaminnal ($pK_{BH^+}=3,2$), az egyelektron donorcentrumokat tetracianoetilénnel (TCE) ($E.A.=2,7\text{eV}$), a bázikus és egyelektron donorcentrumokat együttesen *m*-dinitrobenzol ($E.A.=1,7\text{eV}$, $pK_a=12,2$)

használatával szelektíven mérgezték. A savas centrumok mérgeződése nem volt hatással a katalizátor aktivitására, a bázikus, illetve egyelektron donorcentrumok kiiktatása a felületen jelentősen csökkentette az oxid aktivitását [79]. Aromás metilketonok esetében ettől némiképp eltérő eredményeket kaptak. Az aromás gyűrű jelenléte könnyebb dehidratációt tett lehetővé, ami az oxidfelületen adszorbeált víz miatt megváltoztatta az aktív felületet. Ebben az esetben a reakció a TCE-nel kezelt mintán hasonlóan ment végbe, mint a kiindulási MgO-on, vagyis az aromás vegyületek esetében az egyelektron donorcentrumok nem vesznek részt a reakcióban [79]. Eredményeik felhívták a figyelmet arra, hogy a gázfázisú transzfer hidrogénezés mechanizmusának tanulmányozásakor differenciálni kell mind a szubsztrátum szerkezete, mind a katalizátorként használt oxid jellege szerint. Így a MgO-on lejátszódó folyamatok nem azonosak egy eltérő jellegű oxidon (Al_2O_3) végbemenő reakciólépésekkel, és a MgO aktív centrumainak azonosítása csak támpontot adhat az Al_2O_3 felületén jelenlévő aktív centrumok természetére vonatkozóan.

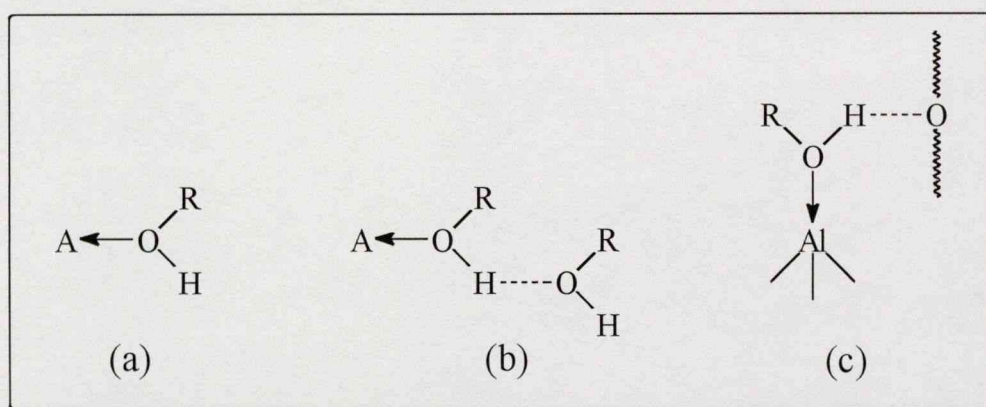
2-Etil-1-hexanol és aldehidek reakciójának vizsgálatakor észlelték, hogy a MgO reakció közben fokozatosan veszít aktivitásából [80]. Míg acetaldehid és izobutiraldehid használata a MgO gyors mérgeződéshez vezetett, propionaldehid esetében a konverzió egy állandó és magas értékre állt be. A szerzők az aldehidekből képződő aldol kondenzációs termékek felületet mérgező hatásával magyarázták az aktivitás csökkenését. Feltételezték, hogy acetaldehidből $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{O}$ szerkezetű polimer, izobutiraldehidből 2,2,4-trimetil-3-hidroxipentanal képződik, amelyek erős adszorpciója magyarázza az aktivitás időbeni csökkenését. Propionaldehid esetében 2-metil-2-penténal keletkezik, ennek adszorpciója nem annyira erős, tehát nem gátolja a reakciót [80]. Amennyiben MgO felületére ásványi savakat impregnáltak, ezzel növelve a felület savasságát, a transzfer hidrogénezés terméke dehidratálódott mind aromás, mind alifás ketonok esetében. A felület növelt savasságát új felületi hidroxilcsoportok képződésével magyarázták, és kénsav esetében felületi szulfátionok jelenlétével bizonyították [81,82]. Kiemelték, hogy az erős

bázikus centrumokkal ellentétben, a közepes erősségű bázikus centrumokat nem érintette a savval való kezelés, ezzel magyarázva azt, hogy a katalizátor nem veszítette el aktivitását a transzfer hidrogénezésben.

Kaspar és munkatársai 4-hexén-3-on transzfer hidrogénezését vizsgálták MgO-, CaO- és SrO-katalizátorokon [84]. A keletkező telített keton/telítetlen alkohol arány nem függött a katalizátor előkezelésétől, ezért a szerzők azt a következtetést vonták le, hogy a keton gyenge savcentrumon kötődik a felületre, míg a donorként használt 2-propanol egy szomszédos bázikus centrumhoz koordinálódik. Reakció közben a katalizátor mérgeződését észlelték, de O₂/Ar vagy He áramban 350°C-os kezeléssel a felületet regenerálni tudták. CeCl₃-dal vagy HCl-val módosított MgO-on a keletkező melléktermékek szelektivitása jelentősen csökkent. Mivel feltételezhető, hogy a melléktermékek okozták a felület mérgeződését, és mivel Ce(NO₃)₃ használata nem vezetett CeCl₃-dal elérhető hasonló eredményekhez, a felülethez kötött anionnak (Cl⁻) tulajdonították a kedvező hatást. Kimutatták, hogy a HCl-as kezelés módosította a felület morfológiáját és bázicitását, azonban nem vizsgálták, hogy ez az előnyös felületmódosító hatás mennyire hat ki a katalizátor időbeni viselkedésére [84].

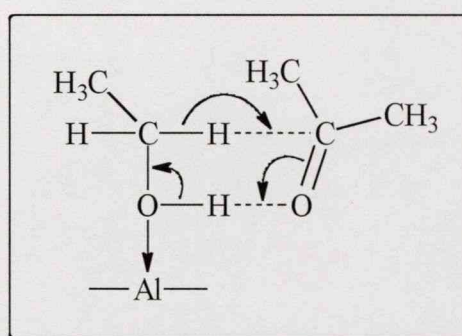
Jelentős előrelépést az oxidkatalizált gázfázisú transzfer hidrogénezések mechanizmusának tisztázásában Ivanov és társai munkája jelentett [85]. Etanol és acetone reakcióját vizsgálták nagyszámú jól jellemzett oxidon és ezek módosított mintáin, továbbá vizsgálták a reaktánsok külön-külön történő, illetve együttes adszorpcióját IR spektroszkópia segítségével. Vizsgálataik egyértelműen kimutatták, hogy a különböző jellegű oxidokon a transzfer hidrogénezés más-más reakcióúton játszódik le, így a szerzők különböző mechanizmust javasoltak a bázikus, illetve a savas karakterű katalizátorok esetére. A Meerwein-Verley-Ponndorf mechanizmustól eltérően kizárták a két reaktánsnak egy kationon való adszorpcióját. Az adszorpciós vizsgálatok azt mutatták, hogy amennyiben mindkét reaktáns jelen van, az etanol adszorpciója preferált a ketonéval szemben minden oxidon. Kimutatták, hogy erős Lewis-savas karakterű oxidokon az etanol egy része disszociatívan

adszorbeálódik, másik része pedig Lewis-savcentrumokon koordinálódik (II.12. séma (a)). Erős Lewis-savak (BF_3 , SbCl_5) az alkoholokat úgy koordinálják, hogy egy növelt Brönsted-savasságú hidroxilcsoport képződik [121,122], amely egy újabb alkoholmolekula koordinálásának kedvez (II.12. séma (b)). Al_2O_3 -on a koordinált etanol úgy stabilizálódik, hogy a hidroxilcsoport egy szomszédos O^{2-} -centrummal lép kölcsönhatásba (II.12. séma (c)).



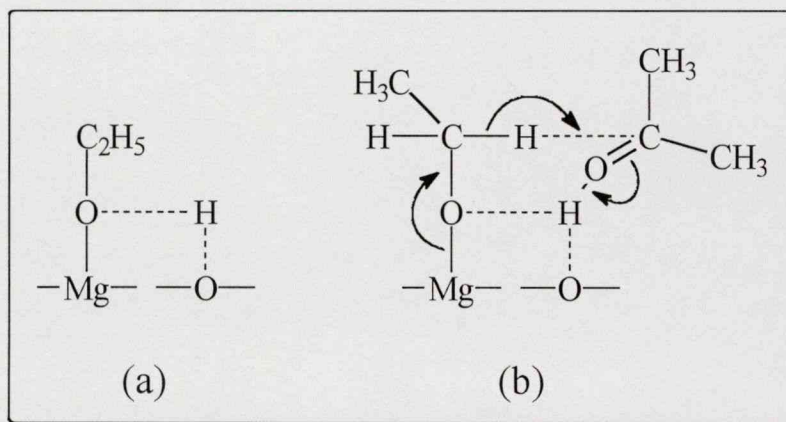
II.12. séma. Etanol koordinációja Lewis savakon

Amennyiben aceton is jelen van, a reakció a II.13. sémán látható átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Ebben az esetben a keton nem kötődik a felülethez, csak a koordinált alkohollal lép kölcsönhatásba [85]. Hasonló mechanizmust javasoltak Sarf és munkatársai [62] (II.4. séma), és ezzel ellentétes két adszorbeált molekula közötti reakciót vetettek fel Venkatasubramanian és munkatársai [69].



II.13. séma. A transzfer hidrogénezés átmeneti állapota Al_2O_3 -on Ivanov és munkatársai szerint [85]

A szerzők szerint [85] bázikus oxidokon (MgO) az alkohol koordinatív kötődése nem valószínű, hanem vagy hidrogénhídkötéssel kötődik a felület O^{2-} bázikus centrumaihoz, vagy disszociatív adszorpcióval egy gyenge Lewis-sav – erős Lewis-báziscentrumokból álló aktív helyhez. Mivel ki lehetett mutatni felületi alkoxicsoportok képződését, az alkohol disszociatív adszorpcióját javasolták, amely aktívabb felületi hidroxilcsoportok keletkezéséhez vezetett (II.14. séma (a)). Ezek az alkoxicsoport szomszédságában található hidroxilcsoportok a ketonnal kölcsönhatva vezettek a reakció átmeneti állapotának kialakulásához (II.14. séma (b)) [85].



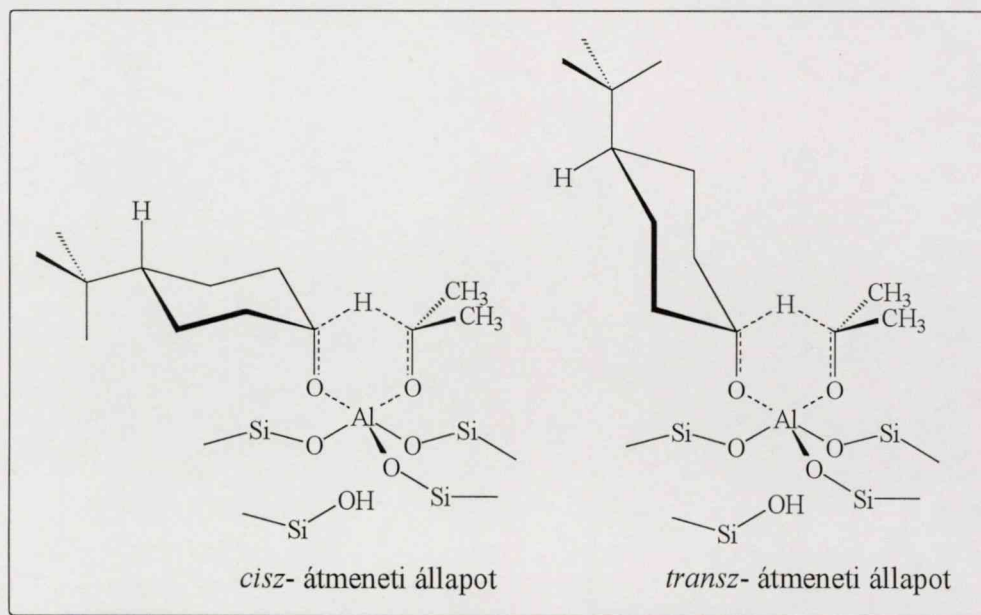
II.14. séma. Etanol koordinációja és a transzfer hidrogénezés átmeneti állapota MgO-on Ivanov és munkatársai szerint [85]

A szerzők a reakció melléktermékeinek képződését is vizsgálták. Savas katalizátorokon főleg dehidratáció játszódott le, de aldol kondenzációs termékeket is kimutattak. MgO-on az aldol kondenzációs termékek hiányából arra a következtetésre jutottak, hogy a felület nem tartalmaz olyan erős bázikus karakterű hidroxilcsoportokat, amelyeken ez a reakció lejátszódhatna [85].

Akrolein és citrál transzfer hidrogénezése bázikus katalizátoron telítetlen alkoholt, míg savas katalizátoron telített aldehidet eredményezett [88,89]. Ezt az okozza, hogy az akrolein eltérően adszorbeálódik a különböző típusú katalizátorokon. Savas oxidon az akrolein főleg a $C=C$ -csoporttal kötődik a felülethez, ezzel

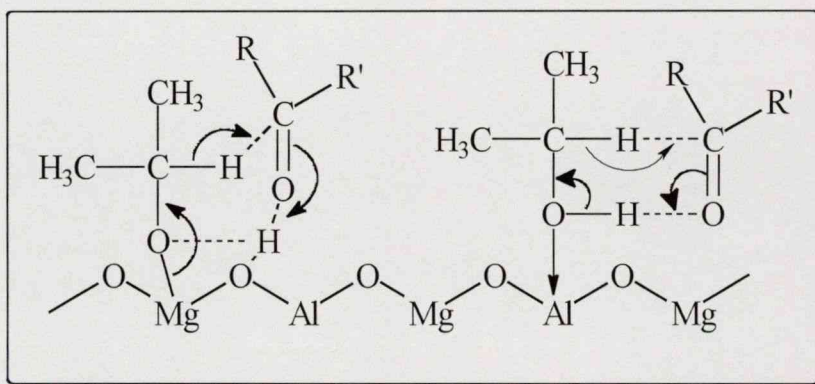
ellentétben bázikus oxidon a karbonilcsoport is adszorbeálódik. A karbonilvegyület adszorpcióját tekintve e tanulmány következtetései szöges ellentétben vannak azokkal, amelyekre Ivanov és munkatársai jutottak [85]. Igaz, ebben az esetben α,β -telítetlen aldehidek reakcióját vizsgálták, amelyek adszorpció tulajdonságai lényegesen eltérnek a telített ketonokétól.

Röviden áttekintve a folyadékfázisban végzett, oxidkatalizált karbonilvegyületek transzfer hidrogénezésének mechanizmusát kiderül, hogy a reakció ilyen körülmények között is Meerwein-Verley-Ponndorf típusú mechanizmus szerint játszódik le [72]. A zeolitokon végzett vizsgálatok arra utaltak, hogy könnyen elképzelhető, hogy a homogén reakcióhoz hasonlóan mind a donor, mind az akceptor molekula ugyanazon Lewis-savas helyen adszorbeálódik. Ezzel magyarázható a β -zeolitokon lejátszódó 4-*terc*-butilciklohexanon redukciójának sztereoselektivitása, amely a térgátlások miatt vezethetett döntően a *cisz* termék (98 %) képződéséhez (II.15. séma) [96-98].



II.15. séma. A *cisz*- és *transz*-4-*terc*-butilciklohexanolhoz vezető átmeneti állapotok [97]

Akárcsak gázfázisban, a folyadékfázisban végzett kísérletek is mutatták az eltérést a savas és bázikus oxidokon végzett reakciók mechanizmusa között [90]. Kalcinált Mg-Al hidrotalciton végzett reakciók mechanizmusára a II.16. sémán látható két reakcióút is felírható, és az ezekkel a katalizátorokkal foglalkozó kutatók mindkét reakcióutat valószínűnek tartották [91,92]. Ezekben a munkákban kimutatták, hogy a katalizátor aktivitása szempontjából igen jelentős a rétegek közti anion minősége. A legnagyobb aktivitást CO_3^{2-} anion jelenléte eredményezte. Ezt a bidentát karbonát anion a felületi O^{2-} centrum fölé való fordulásával, és az így történő aktiválásával magyarázták [93].



II.16. séma. A folyadékfázisú transzfer hidrogénezés mechanizmusa kalcinált Mg-Al hidrotalciton [92]

Az oxidokon végzett transzfer hidrogénezések eddigi vizsgálataiból és az eredményekből leszűrt következtetésekből kitűnik, hogy a reakció pontos mechanizmusa még tisztázásra váró feladat. Az eddig közölt többé-kevésbé bizonyított mechanizmuslépésekről, illetve a reakcióhoz szükséges aktív centrumok természetéről az ezt vizsgáló csoportok véleményei megoszlanak, alapvető lépésekben eltérő következtetésekre jutva. E különbségek nem csak a különböző jellegű oxidokon végzett kísérletekben észlelt eltérésekben nyilvánultak meg, amely, mint az utóbbi évtized kutatásai kimutatták, az oxidok jellegéből következhet, hanem a hasonló,

néha azonos karakterű katalizátorokon végzett mérésekből levont következtésekben is láthatók. Ugyanakkor nincs egyértelmű és elfogadható magyarázat a felület mérgeződésének okaira. A mérgeződésért felelős adszorbeátumok természete, valamint a felületi centrumok, amelyeken ezek az adszorbeátumok megkötődnek, még nem ismertek elég jól. A kis számban megjelent közleményekben, amelyekben ezzel a jelenséggel foglalkoztak, gyakran ellentétes vélemények jelentek meg. Ezek az ellentétes vélemények késztettek arra bennünket, hogy ketonok oxidkatalizált gázfázisú transzfer hidrogénezését vizsgáljuk a rendelkezésünkre álló berendezésekkel és vizsgálati módszerekkel.

III. KÍSÉRLETI RÉSZ

III.1. A FELHASZNÁLT VEGYÜLETEK ÉS TISZTÍTÁSUK

III.1.1. A felhasznált szerves vegyületek

2-Propanol

A hidrogéndonorként használt 2-propanol Reanal termék volt 99+ % tisztasággal. Felhasználás előtt izzított K_2CO_3 -on szárítottuk, majd szűrés és kevés fémnátrium hozzáadása után desztilláltuk.

Telített ketonok

Az általunk használt 2-butanon 99+ % tisztaságú Reanal termék volt, reakció előtt szárítottuk izzított K_2CO_3 -on, majd frakcionált desztillációval tisztítottuk. A 2-pentanon és 2-hexanon 99+ %, illetve 98 % tisztaságú Aldrich termékeket is frakcionált desztillációval tisztítottuk felhasználás előtt.

Telítetlen ketonok

Az 5-hexén-2-on 99 % és a 4-hexén-3-on 95+ % Aldrich termékeket felhasználás előtt csökkentett nyomáson desztilláltuk, a 3-pentén-2-ont ~60 % (Fluka) többszöri vákuumdesztillációval tisztítottuk, amíg tisztasága a 99 %-ot el nem érte. Az így kapott anyag 85 % *transz*- és 15 % *cisz*- izomert tartalmazott. 4-Metil-3-pentén-2-ont (mezitiloxid) ismert módszer alkalmazásával házilag állítottunk elő acetone kondenzációjával és ezt követő dehidratációval [123,124]. A kapott termék jelentős mennyiségű 4-metil-4-pentén-2-ont (izo-mezitiloxid) tartalmazott, így többszöri vákuumdesztilláció vált szükségessé a 99,5 %-os tisztaság eléréséhez.

Alkil-kloridok

A használt klórmétánok: diklórmétán min. 99,5 % és kloroform min. 99 % Merck termékek, széntetraklorid min. 99 % Fluka spektroszkópai tisztaságúak voltak. Ezeket a vegyületeket izzított CaCl_2 -on szárítottuk, majd desztilláltuk. A 2-klór-2-metilpropán 99 %-os tisztaságú Aldrich termék volt, amelyet desztillációval tisztítottunk.

Más szerves reagensek

A propilén-oxidot 99+ %-os tisztaságban az Aldrich cégtől vásároltuk. Trietilamint az Aldrich cégtől szereztünk be 99,5 %-os tisztasággal, és KOH-ról végzett frakcionált desztillációval tisztítottunk. A 99+ %-os tisztaságú ecetsav-anhidridet ugyancsak az Aldrich cégtől szereztük be, és frakcionált desztillációval tisztítottuk.

III.1.2. Az alkalmazott katalizátorok

Munkánk során kereskedelmi eredetű MgO -ot használtunk. Ez Fluka termék volt (Fluka 63091 MgO light, purum p.a.), amelynek tisztasága 98+ %, és amely szennyezései: klorid <0,005 %, szulfát <0,5 %, réz <0,005 %, ólom <0,005 %, kadmium <0,005 %, cink <0,005 % és vas <0,05 %. A többi katalizátorként használt oxidot a Fluka, Aldrich, Merck, Reanal és BDH cégektől szereztük be.

III.1.3. Más anyagok

Gázfázisú reakciókban 99,996 % tisztaságú héliumot használtunk vivőgázként, amelyet előzetesen kihevített molekulaszűrőn (4A) vezettünk át. A katalizátorok előkezelése során használt oxigén ugyancsak 99,996 % tisztaságú volt. A gázokat a Linde cégtől szereztük be.

III.2. AZ OXIDOK JELLEMZÉSE

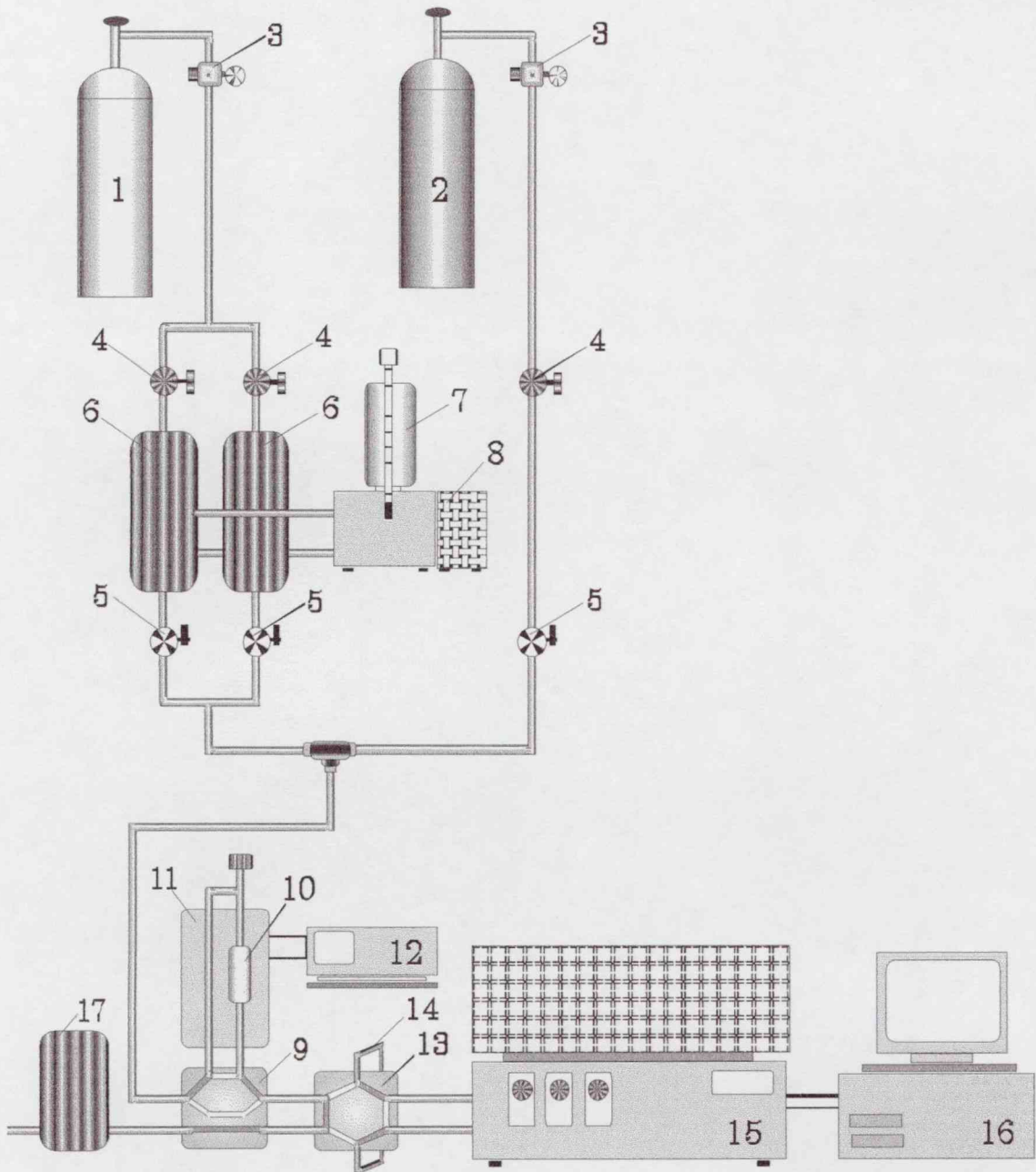
Az oxidok BET felületét Gemini 2375 V3.02 készülékkel határoztuk meg. Mivel munkánk nagy részében MgO-ot használtunk katalizátorként, ezt az oxidot több módszerrel is vizsgáltuk. MgO savas és bázikus centrumainak meghatározását titrálással végeztük. A savas centrumok meghatározásához az előkezelt oxidot 0,01 N butilamin benzolos oldatával kezeltük, majd ennek az oldatnak egy meghatározott részéből a fölös butilamint 0,01 N sósav oldattal titráltuk. Hasonlóan a bázikus centrumok meghatározását 0,01 N benzoésav benzolos oldatával végeztük, majd a maradék savat 0,01 N KOH oldattal titráltuk. A klórtartalmat Volhart szerint, titrálással határoztuk meg, ami 0,01 N AgNO_3 -oldattal való kezelés után, az AgNO_3 felesleg Mohr-sóval való titrálása volt.

Röntgendiffrakciós spektroszkópiát alkalmaztunk a MgO kristálytani jellemzésére. E célra Ni-szűrővel és Philips PW 1830 generátorral ellátott Philips PW 1710 BASED diffraktométert használtunk, $\text{CuK}\alpha$ sugárzással dolgozva ($\lambda = 0.1564 \text{ nm}$). MgO termikus analízisét Derivatograph-Q (MOM, Budapest) készülékkel, míg a differenciális pásztázó kalorimetriás méréseket Perkin-Elmer DSC-2 készülékkel végeztük. Transzmissziós elektronmikroszkópiát alkalmaztunk a katalizátor morfológiájának vizsgálatára. A méréseket Philips CM10 elektronmikroszkóppal végeztük 100 kV feszültség alkalmazásával. A hexánban szuszpendált katalizátormintákat Formvar rácson levő műanyag filmre vittük fel, és levegőn szárítottuk.

III.3. A KATALITIKUS REAKCIÓK

III.3.1. Az átáramlásos rendszerű mérési módszer

A katalitikus transzfer hidrogénezéseket gázfázisban átáramlásos rendszerben végeztük. A kísérleti berendezés a III.1. ábrán látható.



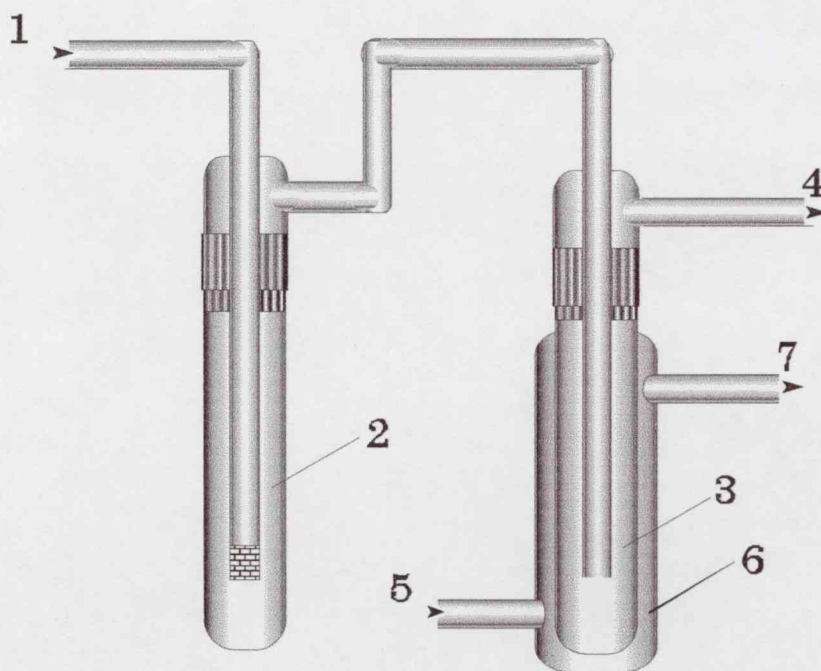
III.1. ábra. Az átáramlásos rendszer vázlata

(1 – He-palack, 2 – O₂-palack, 3 – nyomásszabályzó, 4 – tűszelep, 5 – zárócsap, 6 – telítőberendezések, 7 – hőmérsékletszabályozó, 8 – hűtő, 9 – kétállású szelep, 10 – reaktor, 11 – kályha, 12 – hőmérsékletszabályzó, 13 – kétállású mintavevő szelep, 14 – mintavevő egység (loop), 15 – gázkromatográf, 16 – számítógép, 17 – termékkifagyasztó egység)

A készülék három fő részből állt. Az első a gázok áramlási sebességét és ezek elegyítését szolgáló egység, amely nyomásszabályzó membrános szelepeket (3), áramlásszabályzó tűszelepeket (Porter Instr.) (4), zárócsapokat (Hoke) (5), valamint két párhuzamosan működtetett telítő berendezést (6) tartalmazott. Ezek segítségével lehetővé vált mind a katalizátor előkezeléséhez, mind a reakciókhoz szükséges gázelegyek megfelelő keverése. A két telítőegység párhuzamos működtetése lehetővé tette két folyadék egymástól független és kívánt arányú adagolását. Ezek hőmérsékletét egy $U7^C$ típusú termosztáttal (7), valamint a hozzákapcsolt hűtőberendezéssel (8) tudtuk szabályozni. A második egység a két kétállású teflonbetétes szelepet (9), (13) (Carlo Erba) és a Pyrex üvegből készített mikroreaktort (10) tartalmazta. A mikroreaktort egy hőmérsékletszabályzó (12) által vezérelt kályha (11) segítségével fűtöttük. A 9-es kétkörös kétállású szelep segítségével a reaktor zárttá tehető, így az előkezelések után a telítés megkezdésekor megvárhattuk a rendszer teljes kiszellőzését, valamint az egyensúly beállítását. Ekkor a 9-es szelep átállításával a katalizátor a stabilizálódott, egyensúlyi összetételű gázeleggyel lépett reakcióba. A 13-as kétállású háromkörös szelep segítségével a reaktorból kijövő gázelegyet bizonyos időközönként a mintavevő egységbe (loop, 14) jutattuk, amely újabb szelepmozdulattal a gázkromatográfba (15) került. Ennek a szelepnak a mozgatását a gázkromatográfhoz csatolt számítógép vezérelte. A készüléket a telítőkől a gázkromatográf injektoráig elektromos ellenálláshuzal segítségével melegítettük, hogy az esetleges szervesanyag-kondenzációt megakadályozzuk. A harmadik rész a termékanalízisre használt gázkromatográfból (15) illetve az ezt vezérlő számítógépből (16) állt. A rendszert elhagyó gázelegyből a szerves komponenseket cseppfolyós nitrogénnel hűtött fagyasztón (17) keresztül haladva kaptuk vissza. Ezeket a mintákat a termékek azonosítására és a számolt folyadékáramlási sebesség (FÁS) kísérleti ellenőrzésére használtuk. A szervesanyag áramlási sebességeket a két telítőben külön-külön mért áramlási sebességek, a telítő hőmérsékletek és a szerves komponensek tenzióinak [125-129] használatával számoltuk ki. Mivel a számolt és kísérletileg meghatározott értékek minden esetben

azonosaknak bizonyultak, azon telítetlen ketonok esetében, amelyeknél a tenzióra vonatkozó irodalmi adatokat nem találtunk, csak a kísérletileg meghatározott adatokat használtuk.

Egy telítő berendezés valójában két sorba épített gázmosóból tevődött össze (III.2. ábra).



III.2. ábra. Egy telítő vázlatos rajza

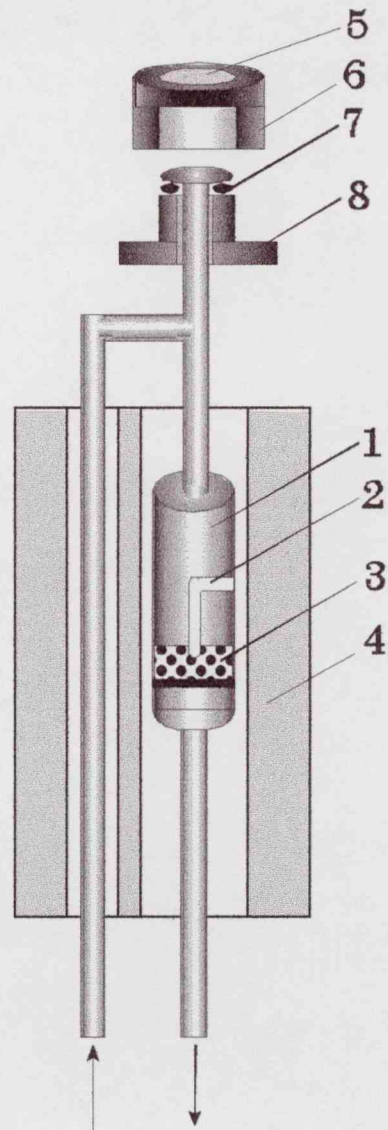
(1 – vivőgáz bemenet, 2 – első gázmosó, 3 – második gázmosó, 4 – vivőgáz kimenet, 5 – hűtőfolyadék bemenet, 6 – hűtőköpeny, 7 – hűtőfolyadék kimenet)

Az első egység bemeneteli csövének végére zsugorított üvegből készített szintert helyeztünk, ami lehetővé tette az áthaladó vivőgáz (He) finom porlasztását. A második gázmosót egy U7^C típusú termosztáthoz kapcsolt hűtőberendezéssel a kívánt hőmérsékletre hűtöttük, így biztosítva azt, hogy a távozó gázelegy az adott hőmérsékletnek megfelelő telítési kiindulási anyagmennyiséget tartalmazza.

A függőlegesen elhelyezett mikroreaktor Pyrex üvegből készült 8 mm belső átmérőjű csőből állt, amelyben a katalizátor (3) egy üvegszinteren helyezkedett el (III.3. ábra). A cső közepébe egy termoelem (2) nyúlt be, és egy házi fejlesztésű kályhában (4) helyeztük el. A termoelem és a kályha egy hőmérséklet szabályzóhoz (Love Controls Corp. 1600) csatlakozott. A reaktor teteje szeptummal (5) zárható, két fél zárócsavar (8) és egy hollander (6) segítségével. A szeptumon keresztül lehetőség nyílt a reaktor impulzus-technikával való működtetésére is.

A kísérletek alkalmával a katalizátort a reaktorban helyeztük el, és a megfelelő He/O₂ gázelegy áramban a kívánt hőmérsékleten előkezeltük, majd a reakcióhőmérsékletre hűtöttük. Ezt követően a reaktor kizárása és a szaturátorok reaktánsokkal való feltöltése után az egyesített reakcióelegyet tartalmazó He vivőgáz áramot a reaktorba vezettük. Az automata mintavevő szelep segítségével félórás időközönként analizáltuk a reaktort elhagyó gázelegyet.

Amennyiben az előkezelés után szerves módosítóval kezeltük a katalizátort, ezt a reakció hőmérsékletén, a He-áramba perces időközönként adagolt impulzusokkal hajtottuk végre, majd 15 percet He-mal öblítettük a reaktort. A reakció közbeni kezeléseket a gázáramba adagolt impulzusokkal végeztük.



III.3. ábra. A reaktor vázlatos rajza (1 – reaktortest, 2 – termoelem zseb, 3 – katalizátor-ágy, 4 – kályha, 5 – szeptum, 6 – hollander, 7 – tömítőgyűrű, 8 – két félcsavar)

III.3.2. A termékek analízise

A termékeket egyrészt retenciós idejük alapján azonosítottuk, összehasonlítva ezeket az eredeti minták retenciós idejével. Másrészt a kifagyasztott mintákat kvadрупol tömegszelektív detektorral (HP 5970 MSD) ellátott gázkromatográffal (HP 5890) elemeztük. Az elegy komponenseinek elválasztására 50 m-es, 0,25 mm belső átmérőjű és 0,33 μm filmvastagságú HP-1 (Hewlett Packard) kapilláris kolonnát használtunk. Az adatok feldolgozását HP 5970 (a tömegszelektív detektorhoz rendelt) programmal végeztük.

Az automatikusan vett minták mennyiségi analízisét SRI 8610A típusú gázkromatográf segítségével végeztük. A kromatográf lángionizációs detektorral és 2 m-es, 1/8" belső átmérőjű 15 % Carbowax 1000/ Chromosorb W töltetes vagy 30 m-es, 0,53 mm belső átmérőjű és 0,5 μm film vastagságú DB-WAX (J&W) kapilláris kolonnával volt ellátva. Az adatok feldolgozására Peak 3o programot használtunk. Az átalakulás meghatározásának pontossága $\pm 2\%$.

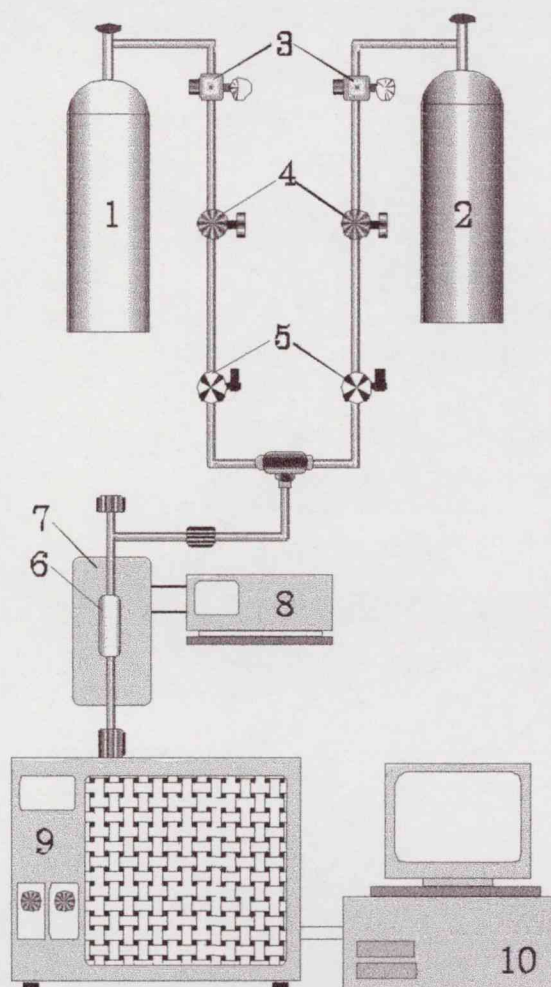
III.3.3. Az impulzus rendszerű mérési módszer

A katalizátorok sav-bázis jellegének vizsgálatának céljából tanulmányoztuk propilén-oxid átalakulását a transzfer hidrogénezésekben használt körülmények között. Továbbá tanulmányoztuk a módosításra alkalmazott klórvegyületek reakcióját MgO-on. E célra a III.4. ábrán látható impulzusrendszert használtuk.

A rendszer két gáz elegyítésére alkalmas szelep- és csaprendszert tartalmazott, ahol 3, 4, 5 jelentése azonos az átáramlásos rendszerrel használtakkal. A gázáram a fentiekben leírt mikroreaktorhoz hasonló reaktoron (6) keresztül egyenesen a gázkromatográfba (9) áramlott. A reaktor hőmérsékletének szabályozása a fentiekben leírtakkal azonos módon történt. A termékek azonosítása

retenciós idejük alapján, illetve a mikroreaktor a kvadrupol tömegszelektív detektorral ellátott gáz kromatográfhoz való csatolásával történt.

Mennyiségi analízisre hővezetőkéesség alapján működő detektorral és egy 2 m-es, 4 mm belső átmérőjű 20 % β,β' -oxidipropionitril/Chromosorb W töltetes kolonnával ellátott GCHF 18.3 (Berlin) gázkromatográfot használtunk. A mennyiségi analízis pontossága ± 3 % volt.



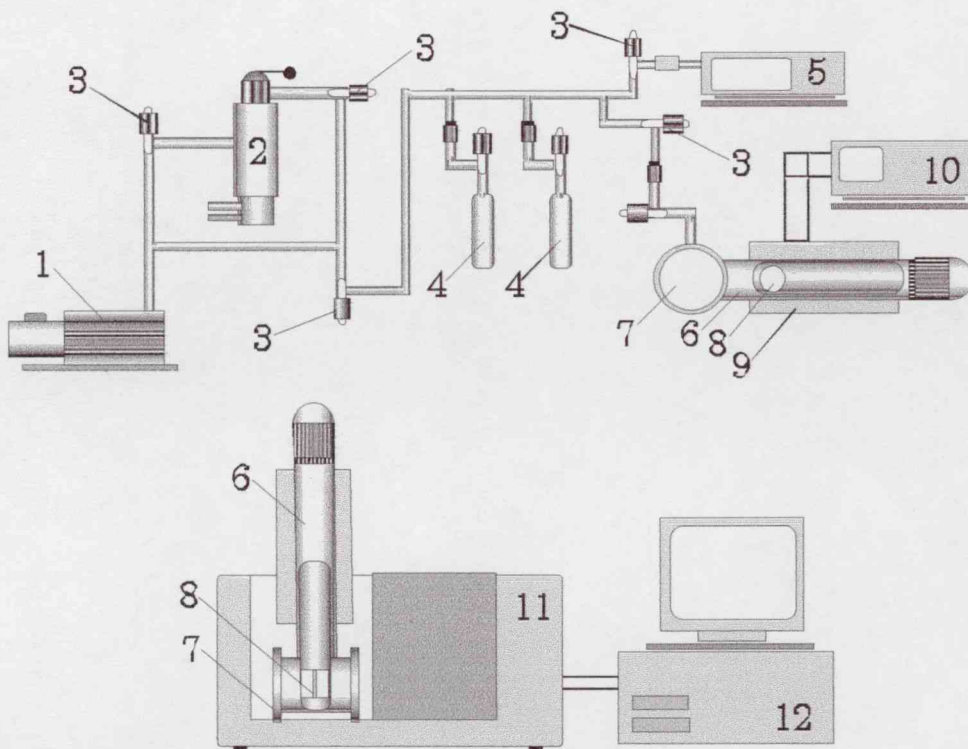
III.4. ábra. Az impulzusrendszer vázlata

(1 – He-palack, 2 – O₂-palack, 3 – nyomákszabályzó, 4 – tűszelep, 5 – zárócsap, 6 – reaktor, 7 – kályha, 8 – hőmérséklet szabályzó, 9 – gázkromatográf, 10 – számítógép)

III.4. ADSZORPCIÓS MÉRÉSEK

A reaktánsok, kloroform és deuterokloroform adszorpcióját MgO-on *in situ* Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópiával vizsgáltuk. E célból 30 mg tömegű 10 mm átmérőjű MgO tablettákat préseltünk, és a III.5. ábrán szemléltetett vákuumrendszerhez csatlakoztatható NaCl-ablakú IR cellába (6) helyeztük.

Az oxid előkezelését egy rotációs (1) és egy olajdiffúziós (2) szivattyú által biztosított $\sim 0,1$ Pa (10^{-3} Torr) vákuumban végeztük. Az adszorpciós kísérletek előtt a reaktánsokat *in situ* gázmentesítettük cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén. Az adszorpció hőmérsékletére hűtött mintát 15 percig a megadott mennyiségű szerves anyag vagy anyagok gőzeivel hoztuk érintkezésbe, majd 10 perc szívattással eltávolítottuk a gőzöket. A spektrumokat a minta hűtése után regisztráltuk Mattson Genesis 1 FT-IR spektrofotométerrel (11), 2 cm^{-1} felbontással. Az adatok feldolgozására WinFirst programot használtunk. Az adszorbeált termékek spektrumait a mért spektrumok és az oxidspektrum különbségeként kaptuk meg, az eredmények között már a különbségi spektrumokat mutatjuk be.

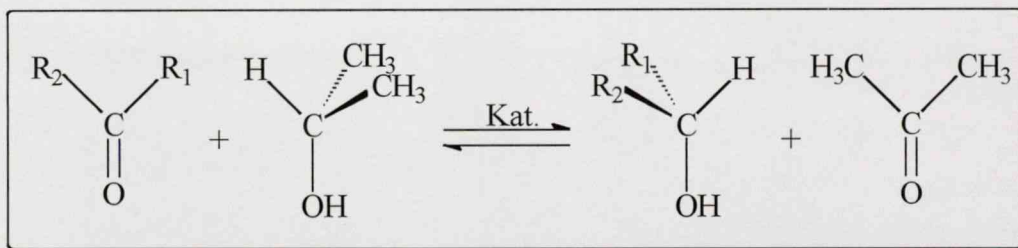


III.5. ábra. Az adszorpciós mérésekre használt vákuumrendszer rajza

(1 – rotációs szivattyú, 2 – olajdiffúziós szivattyú, 3 – tefloncsap, 4 – szervesanyag-adagoló, 5 – diafragmás vákuummérő, 6 – IR-cella, 7 – NaCl-ablak, 8 – MgO-pasztilla, 9 – kályha, 10 – hőmérséklet szabályzó, 11 – IR-spektrofotométer, 12 – számítógép)

IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESLÉSÜK

Alifás ketonok transzfer hidrogénezését gázfázisban folyamatos átáramlásos rendszerben vizsgáltuk oxidkatalizátorokon (IV.1. séma).



IV.1. séma. Ketonok transzfer hidrogénezése

Amint az irodalmi áttekintésből kiderült, ilyen körülmények között a bázikus katalizátorok, ezek közül is a MgO bizonyult a leghatásosabbnak. Ezért munkánk nagy részében ennek az oxidnak a tanulmányozásával foglalkoztunk, és mechanisztikus vizsgálatainkban is ezt az oxidot használtuk. Hidrogéndonorként 2-propanolt használtunk, figyelembe véve a számos előnyt, amelyet ennek alkalmazása jelent. E szekunder alkohol könnyen elválasztható a termékelegtől csakúgy, mint a belőle képződő aceton. A keletkező aceton nehezebben vesz részt mellékreakciókban, mint a primer alkoholokból képződő aldehidek, a 2-propanol könnyen hozzáférhető, ára alacsony, és sem a 2-propanol, sem az aceton nem mérgező.

A reakció során az entalpiaváltozás igen kicsi, amit az egyensúlyi állandó hőmérséklettől való függetlensége mutatott. Így 2-butanol és 3-pentanon reakciójának 533 K és 552 K-en meghatározott egyensúlyi állandója 0,80 [66]. Aceton és etanol reakciójának egyensúlyi állandójának (K_p) hőmérsékletfüggéséből 2,36 kcal/mol entalpiaváltozást becsültek [68]. A reakció termodinamikai paramétereit Kijeński és munkatársai számolták ki [78] a Van Krevelen – Chermin módszert

[130] használva. A különböző szerkezetű ketonok esetében kapott eredményeket és a keletkező karbinolok dehidratációjának adatait összevetve (IV.1. táblázat) látható, hogy termodinamikailag kedvezményezett a termékalkoholok dehidratációja. Az alkohol azonban nagy szelektivitással nyerhető ki, ami kinetikai kontrolra utal. Valóban a transzfer hidrogénezések aktiválási energiája kicsi a mellékreakciók aktiválási energiáihoz viszonyítva (IV.2. táblázat).

IV.1. táblázat.

A transzfer hidrogénezés termodinamikai adatai [78]

Szubsztrátum	T (K)	D / A ^a	ΔG (kJ mol ⁻¹)	K _p	α ^b
Alkil-metil-ketonok	423	3	0	1	0,75
	523	1	0	1	0,50
		2	0	1	0,67
		3	0	1	0,75
		5	0	1	0,84
		8	0	1	0,89
	623	3	0	1	0,75
Aril-metil-ketonok	423	3	0	1	0,75
Ciklopentanon	423	3	-4,35	3,44	0,89
Alkil-metil-karbinolok dehidratációja	423		-24,10	946,3	1

^a – donor/akceptor mólarány, ^b – egyensúlyi konverzió

IV.2. táblázat.

A transzfer hidrogénezés és a fontosabb mellékreakciók aktiválási energiái

Reakció	Katalizátor	E _a	Forrás
2-butanol + 3-pentanon	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	12±2 kcal mol ⁻¹	[66]
2-butanol dehidratáció	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	22±2 kcal mol ⁻¹	[66]
aceton + etanol	MgO	11,5 kcal mol ⁻¹	[68]
2-propanol dehidrogénezés	MgO	18,5 kJ mol ⁻¹	[86]
2-propanol dehidratáció	MgO	17,4 kJ mol ⁻¹	[86]
citrál + 1-fenil-etanol	MgO	5,9 kcal K ⁻¹ mol ⁻¹	[89]

IV.1. TELÍTETT KETONOK ÁTALAKULÁSA MgO-ON

Kísérleteink nagy részében a 2-butanon transzfer hidrogénezését vizsgáltuk MgO-on. Mivel a katalizátor előkezelésének, vagyis az aktív felület kialakításának igen nagy jelentősége van [76,86], munkánkat a különbözőképpen előkezelt MgO transzfer hidrogénezésben való viselkedésének vizsgálatával kezdtük. A reakcióparamétereket irodalmi adatok alapján állapítottuk meg közel optimálisra [78,79,84]. A használt előkezelési módszerek a IV.3. táblázatban, a 2-butanon transzfer hidrogénezésében elért eredmények a IV.1. ábrán láthatóak.

A IV.1. ábrán csak a 2-butanon konverzióját ábrázoltuk, mivel minden esetben a 2-butanol szelektivitása meghaladta a 99,5 %-ot. A melléktermékek (2-butének és 1-butén) a keletkező alkoholból képződtek, és ezeket a katalizátor egy óras használata után már nem tudtuk kimutatni. A donorként használt 2-propanol átalakulása is kizárólag acetont eredményezett, csak egy óras katalizátorhasználat alatt tudtunk kimutatni néhány tizedszázalék propént. Ezért a továbbiakban csak abban az esetben fogjuk a reakciószelektivitását tárgyalni, amennyiben ettől eltérő eredményeket kaptunk.

A 673 K-en két órán át előkezelt minták aktivitása akkora, hogy biztosítja az

egyensúlyi konverzió elérését, azonban ez az aktivitás időben csökken, mind a He/O₂ 1/1 gázelegyenben, mind a csak He-ban előkezelt minta esetében. E csökkenés mindkét esetben lineáris volt, és valamivel gyorsabb a He-áramban előkezelt MgO-on. Valami-

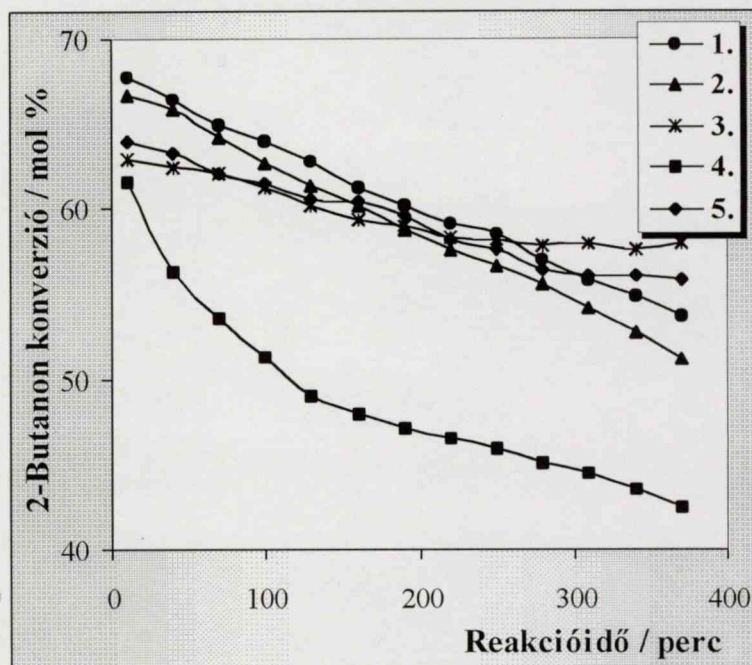
IV.3. táblázat.

MgO előkezelési módszerek

(Előkezelések 40 ml perc⁻¹ gázáramban)

Módszer	Gázáram	Hőmérséklet (K)	Idő (h)
1.	He / O ₂ 1/1	673	2
2.	He	673	2
3.	He / O ₂ 1/1	523	2
4.	He / O ₂ 1/1	773	2
5.	He / O ₂ 1/1	673	1

vel kisebb kezdeti aktivitást mutattak az 523 K-en 2 órát és a 673 K-en egy órát előkezelt minták, azonban e két esetben a reakcióközbeni konverziócsökkenés volt kisebb. A 773 K-en előkezelt minta kezdeti aktivitása volt a legkisebb, és ennek a mintának csökkent a leggyorsabban az aktivitása, különösen a reakció első két órájában. Mivel

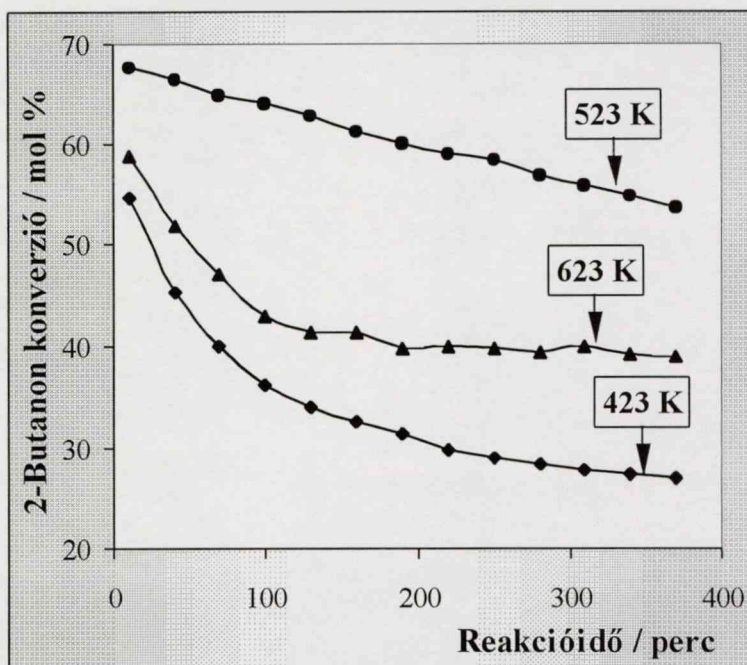


IV.1. ábra. A MgO előkezelésének hatása a 2-butanon transzfer hidrogénezésére ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, reakció: 523 K, 20 ml perc^{-1} He, D/A: 2, FÁS: $0,3 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

az 1. előkezelési módszer eredményezte a legnagyobb kezdeti konverziót, és a reakció alatti aktivitásesés is aránylag kicsi volt, a reakcióparaméterek hatásainak vizsgálata során a katalizátort ezzel a módszerrel kezeltük elő. A katalizátor 673 K-en végzett két órás előkezelése biztosítja az oxidfelület olyan fokú dehidratációját, amely optimális a transzfer hidrogénezés szempontjából. Mivel a magasabb hőmérsékleten előkezelt MgO reakció alatti mérgeződése gyorsabb, arra következtettünk, hogy a felület nagyobb fokú dehidratációja növeli azon felületi centrumok számát, amelyek a reakció alatt történő mérgeződésért felelősek. Mivel a felület dehidratációja során a Lewis-sav és a Lewis-bázis centrumok száma nő, a mérgeződést okozó termékek ezeken a centrumokon kötődnek a felülethez.

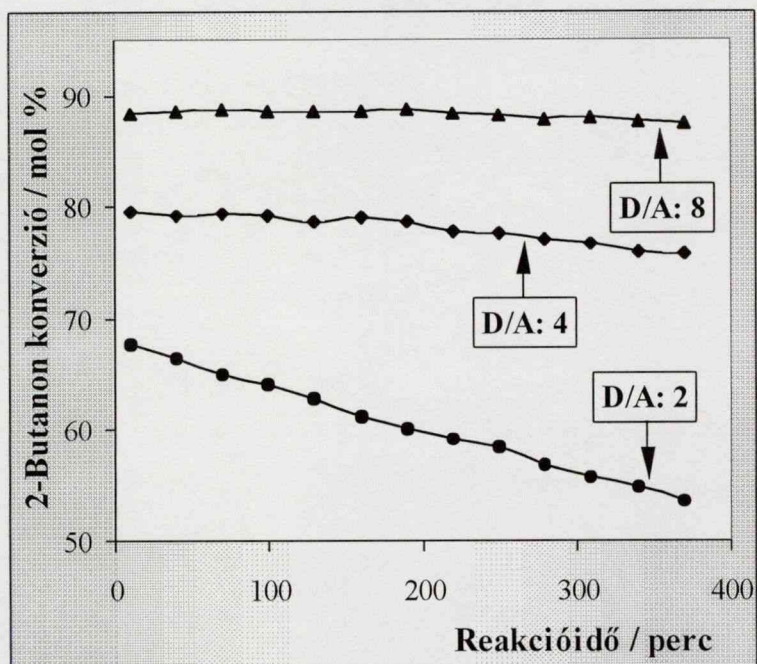
A reakcióhőmérséklet növelése vagy csökkentése az első vizsgálatokban használt 523 K-hez képest (IV.2. ábra) a kezdeti konverzió jelentős csökkenéséhez vezetett. Mindkét esetben a katalizátor aktivitáscsökkenése is nagyobb volt, mint

523 K-en, de míg 423 K-en a kezdeti nagy csökkenés után a konverzió 3 óra reakció után is lassan tovább csökkent, addig 623 K-en a 2-butanon konverzió 2 óra reakció után 40 % körül állandó maradt. Ez utóbbi reakcióhőmérsékleten két óra alatt alakul ki olyan aktív katalizátorfelület, amely tovább nem veszít aktivitásából, vagyis a mérgeződésért felelős felületi termékek képződése befejeződik.

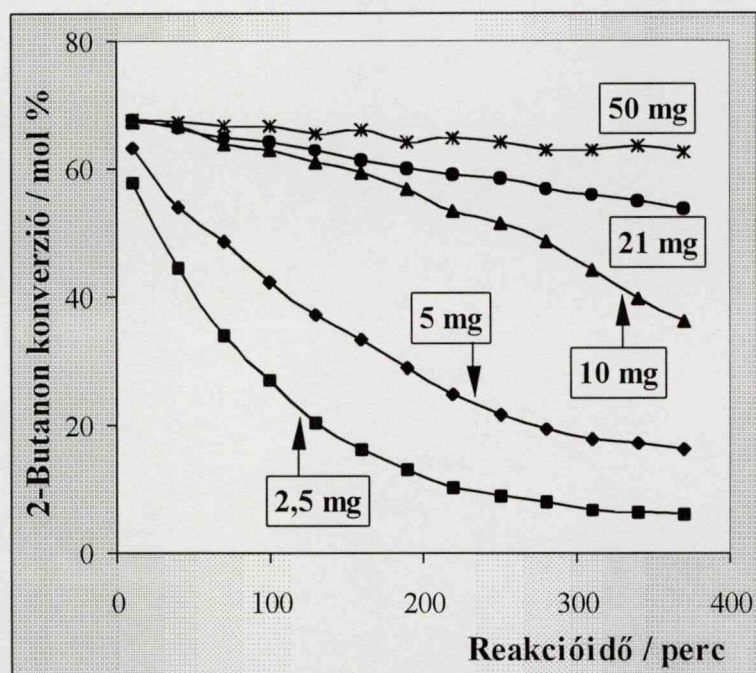


IV.2. ábra. A reakcióhőmérséklet hatása a 2-butanon transzfer hidrogénezésére ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 20 ml perc^{-1} He, D/A: 2, FÁS: $0,3 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

A katalizátor azonos mennyiségű szerves anyaggal való terhelése mellett vizsgáltuk a reaktánsok arányának hatását a reakcióra (IV.3. ábra). Mindhárom reaktánsarány esetében a kezdeti 2-butanon konverzió elérte az egyensúlyi értéket, de amint a keton mennyisége csökkent a gázelegyenben, úgy a katalizátor aktivitáscsökkenése egyre kisebb lett. Ez arra utalt, hogy döntően a gázelegyenben lévő keton felelős a felület mérgeződéséért. E feltételezésünket a katalizátor terhelésének növelésével próbáltuk alátámasztani. A terhelés növelését a használt katalizátormennyiség változtatásával értük el. A katalizátor mennyiségének csökkentése a konverzió gyors csökkenését eredményezte rövid reakcióidő alatt (IV.4. ábra). Ezek a vizsgálatok azt is mutatták, hogy a kezdeti konverzió csak nagyobb katalizátormennyiségeknél érte el az egyensúlyi értéket. A további kísérleteinkben használt oxid mennyiségét e vizsgálatok alapján választottuk meg.

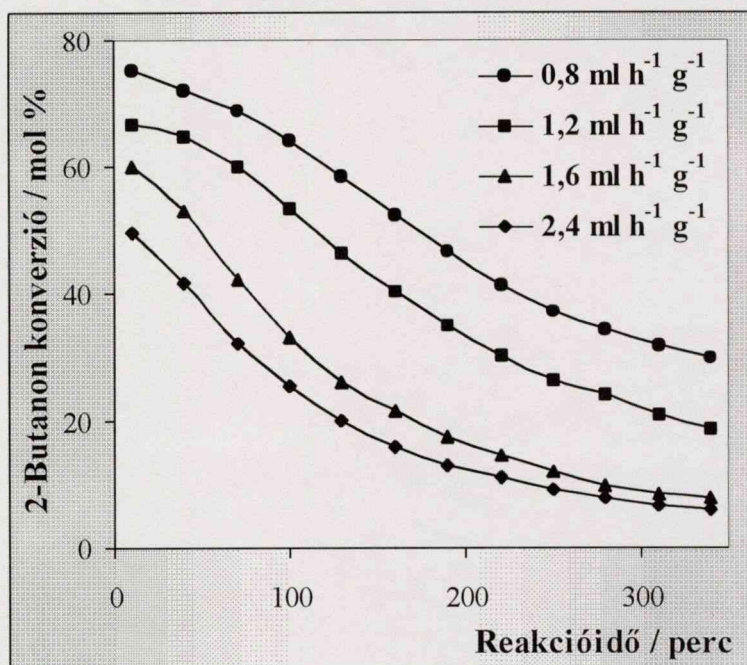


IV.3. ábra. A reaktánsarány hatása a 2-butanon transzfer hidrogénezésére ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc^{-1} He, FÁS: $0,3 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)



IV.4. ábra. A MgO mennyiség hatása a 2-butanon transzfer hidrogénezésére (Előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc^{-1} He, D/A: 2, FÁS: 2,5; 1,2; 0,6; 0,3; 0,13 $\text{ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

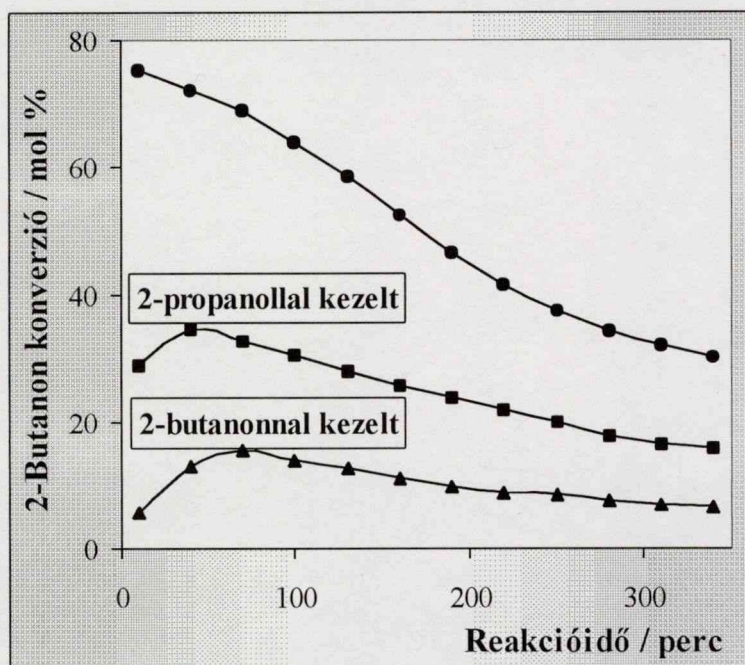
Mivel a reak-
tánsarány változtatása
arra utalt, hogy a
ketonnak van döntő
szerepe a felület
mérgeződésében, ezt
bizonyítandó két ki-
sérletsorozatot végez-
tünk el. Az első soro-
zatban a 2-propanol
áramlási sebességét
állandó értéken tar-
tottuk, és vizsgáltuk a
2-butanon áramlási
sebességének hatását
(IV.5. ábra). A máso-



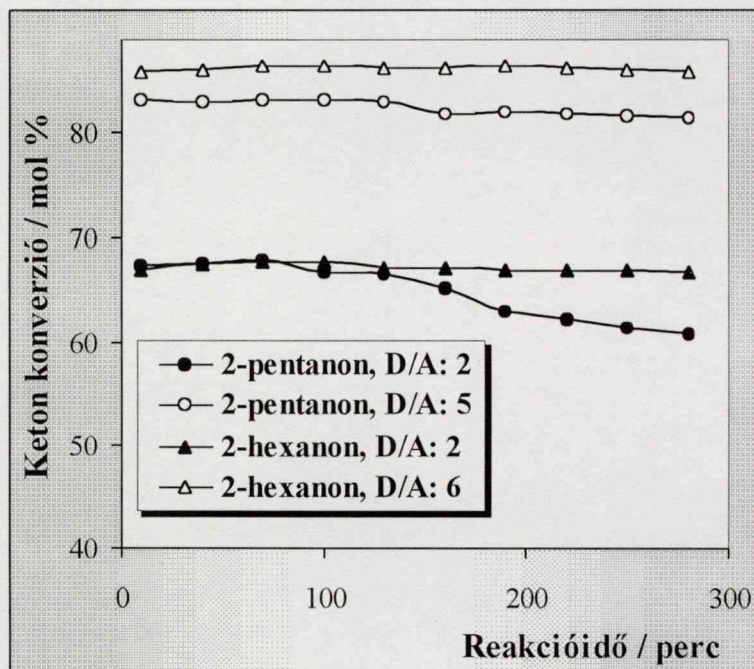
IV.5. ábra. A 2-butanon FÁS hatása a transzfer hidrogénezésre ($5 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, 2-propanol FÁS: 2,4 ml h⁻¹ g⁻¹)

dikban a reakció előtt a reaktánsok közül csak az egyiket áramoltattuk át a katalizátoron (IV.6. ábra). Bár ezekben a mérésekben a kezdeti 2-butanon konverzió minden esetben elérte a reaktánsaránynak megfelelő egyensúlyi értéket, a keton áramlási sebességének az emelése a katalizátor gyorsabb mérgeződéséhez vezetett. Így már rövid reakcióidő után is jelentősen csökkent a 2-butanon konverziója, 6 óra után 10 % alá esett (IV.5. ábra). Amennyiben a katalizátoron a reakció előtt az egyik reaktánst áramoltattuk át, csak alacsony kezdeti ketonkonverziókat értünk el (IV.6. ábra). 2-Propanol és 2-butanon reakció előtti átáramoltatása között jelentős különbséget észleltünk, az utóbbi esetben a transzfer hidrogénezés konverziója jóval kisebbnek bizonyult.

Ezekben a kísérletekben a konverzió egy kezdeti rövid növekedés után tovább csökkent. E kezdeti növekedés arra utalt, hogy mindkét reaktáns jelenlétében a katalizátor kismértékben regenerálódott, tehát a felület egy része reverzibilisen



IV.6. ábra. A reaktánsokkal való kezelés hatása a transzfer hidrogénezésre ($5 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reaktánsokkal való kezelés: 523 K, 1 h, 2-propanol FÁS $2,5 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, 2-butanon FÁS $1,0 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, reakció: 523 K, 20 ml perc^{-1} He, D/A: 3, FÁS: $3,0 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)



IV.7. ábra. Telített ketonok transzfer hidrogénezésére MgO-on ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc^{-1} He, FÁS: $0,2 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (2-pentanon), $0,16 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (2-hexanon))

mérgeződött. A keton átáramoltatása után elért jóval alacsonyabb konverzió mutatta, hogy valóban a keton, vagyis az ebből keletkező felületi termékek felelősek a katalizátor aktivitásának csökkenéséért, és a 2-propanolos kezelés valószínű a kismértékű dehidrogéneződés miatt volt kedvezőtlen hatással az aktivitásra.

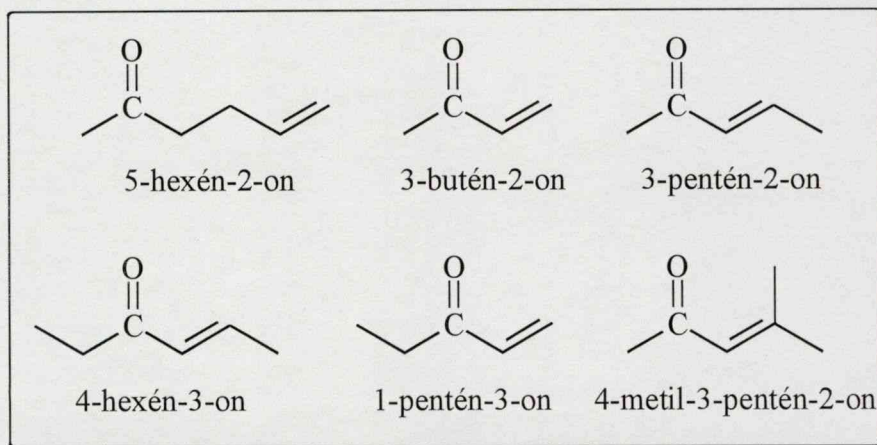
Két hosszabb szénláncú telített keton (2-pentanon és 2-hexanon) vizsgálata azt mutatta, hogy a szénlánc hosszának növelése alkil-metil-ketonok esetében nincs hatással a katalizátor aktivitáscsökkenésére (IV.7. ábra). Ugyan a hosszabb szénláncú ketonok, főleg 2-hexanon esetében, alig tapasztaltunk aktivitáscsökkenést, azt azonban figyelembe kell venni, hogy ezek esetében alacsonyabb folyadékáramlási sebességet használtunk a ketonok alacsony tenziói miatt.

IV.2. TELÍTETLEN KETONOK ÁTALAKULÁSA MgO-ON

Mint ismeretes, a telítetlen ketonok hidrogénezése fémkatalizátorokon főleg telített ketonok képződéséhez vezet [131], de sok esetben olyan elegyeket eredményez, amelyek telített ketont, telített alkoholt és telítetlen alkoholt is tartalmaznak [4].

A transzfer hidrogénezés olyan heterogén katalitikus módszernek ígérkezett, amely alkalmas ezeket az anyagokat szelektíven telítetlen alkoholokká alakítani. A módszer alkalmas ugyan mindkét kettős kötés telítésére, a C=C-csoport hidrogénezése a C=O-csoport redukciójánál erélyesebb reakciókörülményeket igényel [76]. Vizsgáltuk a IV.2. sémán látható telítetlen ketonok reakcióját MgO-on. Az izolált C=C-csoportot tartalmazó ketonnal, 5-hexén-2-onnal végzett vizsgálataink eredményeit a IV.8. ábrán mutatjuk be. Összehasonlítás céljából az ábrán az azonos szénláncú telített ketonnal, 2-hexanonnal, azonos körülmények között elért eredményeket is bemutatjuk.

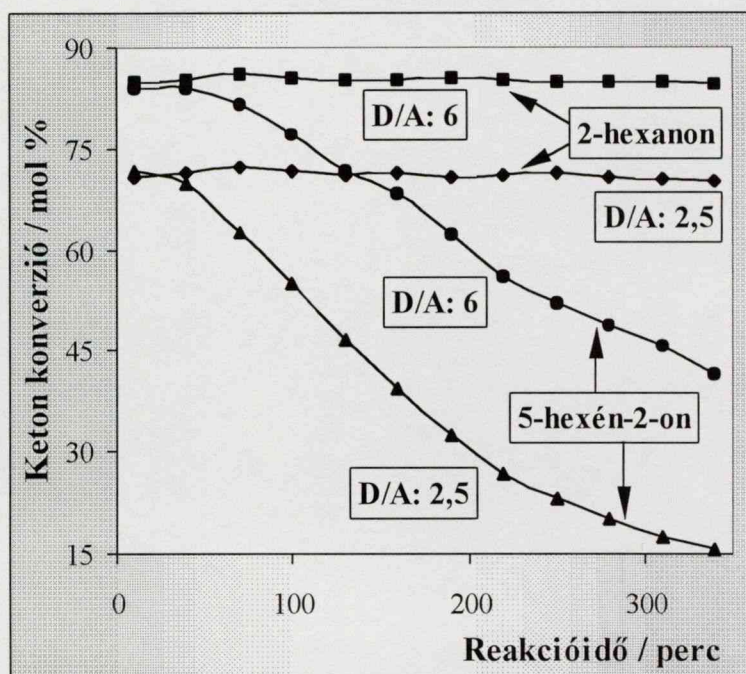
A telítetlen keton esetében a konverzió gyorsan csökkent, a C=C-csoport jelenléte jelentősen gyorsította a felület mérgeződését. Ez arra utalt, hogy bár ez



IV.2. séma. A vizsgált telítetlen ketonok.

esetben a C=C-csoport γ - δ pozícióban van, a molekula a C=O-csoport adszorpcióján kívül a C=C-csoport részvételével is adszorbeálódik. A reakcióban 99 % feletti szelektivitással képződött a telítetlen alkohol. A képződő melléktermékek döntő része a megfelelő telített keton volt, bizonyítva, hogy a reaktáns való-

ban a C=C-csoport adszorpciójával is kötődik a felülethez. Alkének izomerizációjának tanulmányozásából arra lehetett következtetni, hogy a C=C-



IV.8. ábra. Az 5-hexén-2-on transzfer hidrogénezése ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, FÁS: 0,16 ml h⁻¹ g⁻¹)

csoport a π -kötés felhasadásával kötődik a felületi fémionokhoz [132,133]. A felületi O^{2-} -centrumok is kölcsönhatnak az allil helyzetben levő hidrogénnel, ami erősebb adszorpcióhoz vezet [132,133]. Az ily módon kialakuló termékek irreverzibilis kötődése a felületen vezet a katalizátor gyors mérgeződéséhez. Tehát, akárcsak a telített ketonok reakciója során, telítetlen ketonok esetében is a felület mérgeződésében jelentős szerepe van a Lewis-savcentrumoknak. Ez utóbbi esetben a karbonilcsoport Lewis-sav- és Lewis-báziscentrumokon való megkötődése mellett a $C=C$ -csoport Lewis-savcentrumokon való adszorpciója vezetett a jelentősen gyorsabb mérgeződéshez.

A $C=O$ -csoporttal konjugált $C=C$ -csoportot tartalmazó ketonok transzfer hidrogénezése esetében a katalizátor gyors mérgeződése miatt már a kezdeti konverzió is jóval az egyensúlyi érték alatt volt, ugyanakkor sokkal alacsonyabb szelektivitással adták a telítetlen alkoholt (IV.4. táblázat). Ezekben a redukciókban melléktermékként nem a megfelelő telített keton, hanem főleg az azonos szénatomszámú diének, illetve a metil- vagy etil-vinil-ketonok esetében oligomerek keletkeztek. Az oligomerek igen rövid idő alatt befedték az oxidfelületet, akadályozva

IV.4. táblázat.

α,β -Telítetlen ketonok transzfer hidrogénezése

$21 \cdot 10^{-3}$ g MgO , előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat),
reakció: 523 K, 20 ml $perc^{-1}$ He, FÁS: $0,2 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

KETON	Reakcióidő (perc)	Konverzió (mol %)	Szelektivitás (mol %) ^a
3-butén-2-on	10	0,5	9
3-pentén-2-on	10	14	62
	40	7	11
4-pentén-3-on	10	3	13
	40	2,5	9
4-metil-3-pentén-2-on	10	45	75
	40	21	25
4-hexén-3-on	10	13	36
	40	11	11

^a – a megfelelő telítetlen alkohol szelektivitása

a további reakciót. 4-Metil-3-pentén-2-on reakciójában jelentős mértékű 4-metil-4-pentén-2-onhoz vezető izomerizációt tapasztaltunk. Az izomerizációs termék megjelenése igazolta a C=C-csoport Lewis-savcentrumokon való adszorpcióját és az allil-helyzetű hidrogénatom bázikus centrumokkal való kölcsönhatását. Mindezek az eredmények igazolták, hogy a Lewis-savcentrumoknak jelentős szerepük van a katalizátor mérgeződésében, a kiindulási keton e centrumok részvételével adszorbeálódik a felületen, amikor a katalizátor gyors és szinte teljes mérgeződését tapasztaltuk.

IV.3. 2-BUTANON ÁTALAKULÁSA OXIDOKON

MgO transzfer hidrogénezés közbeni mérgeződése más oxid katalizátorként való alkalmazásának vizsgálatát tette szükségessé. Eddigi eredményeink ugyan arra utaltak, hogy a katalizátor Lewis-savcentrumainak döntő szerepe van a mérgeződésben, újabb információkat azonban a különböző jellegű oxidok vizsgálatától reméltünk.

Ritkaföldfém oxidok alkalmazása bázikus katalizátorként a 2-butanon transzfer hidrogénezésében ugyancsak magas kezdeti konverziókhoz vezetett, megközelítve vagy elérve a MgO-on kapott értéket, azonban ezen mérgeződése jóval gyorsabbnak bizonyult (IV.9. ábra). A 2-butanol szelektivitása ezeken az oxidokon is meghaladta a 99 %-ot. Ebben az oxidsorozatban a mérgeződés mértéke nem függött össze az oxidok bázicitásának változásával, amely mint ismeretes, csökken a ritkaföldfém rendszámának növekedésével.

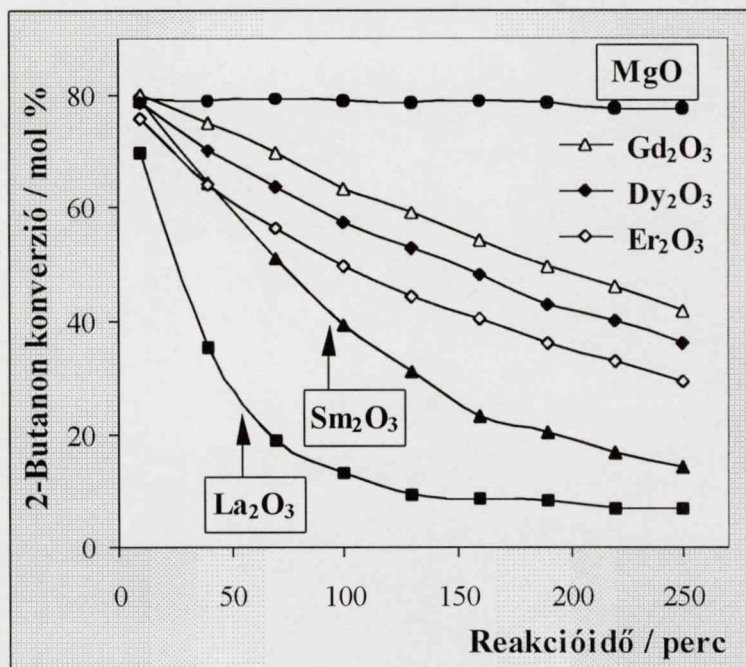
Az elért kezdeti konverzió és a mérgeződés mértéke azonban hasonló görbét adott a fémion vegyértékhéján levő páratlan elektronok számával, tehát ezen elektronok számának növekedése magasabb kezdeti konverziókhoz és kisebb aktivitáscsökkenéshez vezetett. Elképzelhető, hogy ezeken az oxidokon az egyelektron donorcentrumok jelentősége a transzfer hidrogénezésben megnő, és

ezek a centrumok szerepet játszanak valamelyik reaktáns megkötésére alkalmas aktív hely kialakulásában.

A Mg^{2+} ionnál erősebb Lewis-savcentrumokat tartalmazó oxidok használata a IV.10. ábrán látható eredményekhez vezetett. TiO_2 és ZrO_2 kezdeti aktiválása megközelítette a MgO -ét, és alig vesztettek aktivitásukból a vizsgált reakcióidő alatt. Nagyobb reak-

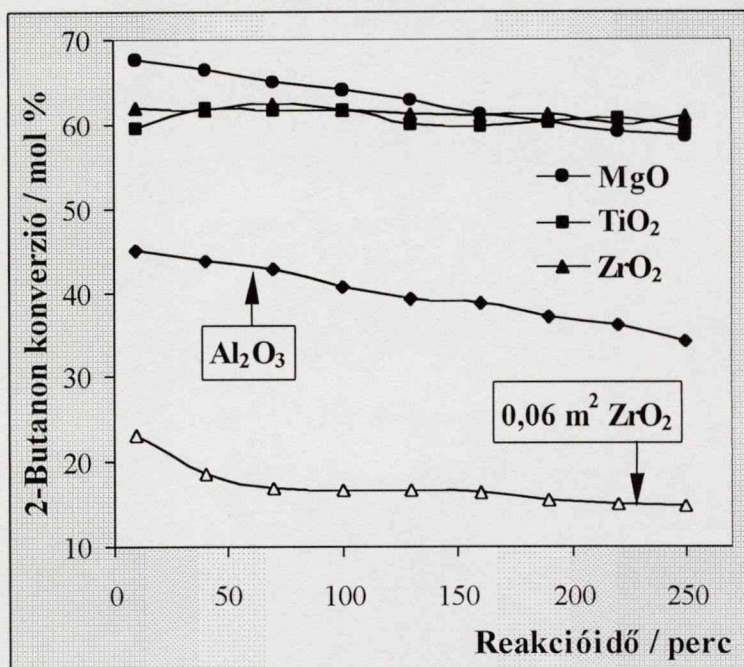
tánsterhelésnél a kezdeti 2-butanon konverzió lecsökkent, és a reakció közben is tovább csökkent. Az erősebb Lewis-savas Al_2O_3 már kisebb terhelésnél is alacsony kezdeti 2-butanon konverziót adott, és az aktivitása is gyorsabban csökkent, mint az előbbi két oxidé. Ezeken az oxidokon ugyan a 2-butanon magas szelektivitással alakult át 2-butanollá, a legalacsonyabb érték 94 % volt Al_2O_3 -on, de a 2-propanol egy része dehidratálódott, így az acetone szelektivitása TiO_2 -on 90 %, ZrO_2 -on 53 % és Al_2O_3 -on 42 % volt.

Erős Lewis-savas oxidokon, mint a Nb_2O_5 és a WO_3 , a keton nem alakult át, mindkét oxidon 1 %-os konverziót értünk el, szinte kizárólag a 2-propanol dehidratációja játszódtott le: 63 %-ban Nb_2O_5 -on és 100 %-ban WO_3 -on. SiO_2 használata katalizátorként nem vezetett egyik reaktáns átalakulásához sem. Az oxidok savasságának növelésével visszaszorult a transzfer hidrogénezés, ami arra



IV.9. ábra. 2-Butanon transzfer hidrogénezése bázikus oxidokon (1,3 m² felületű oxid, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 4, FÁS: 0,005 ml h⁻¹ m⁻²)

utalt, hogy erős Lewis-savcentrumok nem szükségesek a redukcióhoz, ezek jelenléte mellékreakciók lejátszódásához vezetett. Ezt igazolta az, hogy a transzfer hidrogénezés mellett elsősorban a 2-propanol dehidratálódott, és nem butének keletkeztek. Tehát, míg a dehidratáció erősebb savcentrumokon megy végbe, a transzfer hidrogénezés feltétele a gyengébb savas jellegű és bázikus centrumok jelenléte.



IV.10. ábra. 2-Butanon transzfer hidrogénezésére oxidokon (1,3 m² felületű oxid, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 2, FÁS: 0,005 ml h⁻¹ m⁻², (0,06 m² felületű oxidon a FÁS: 0,1 ml h⁻¹ m⁻²))

IV.4. A MgO KEZELÉSÉNEK HATÁSA A TRANSZFER HIDROGÉNEZÉSRE

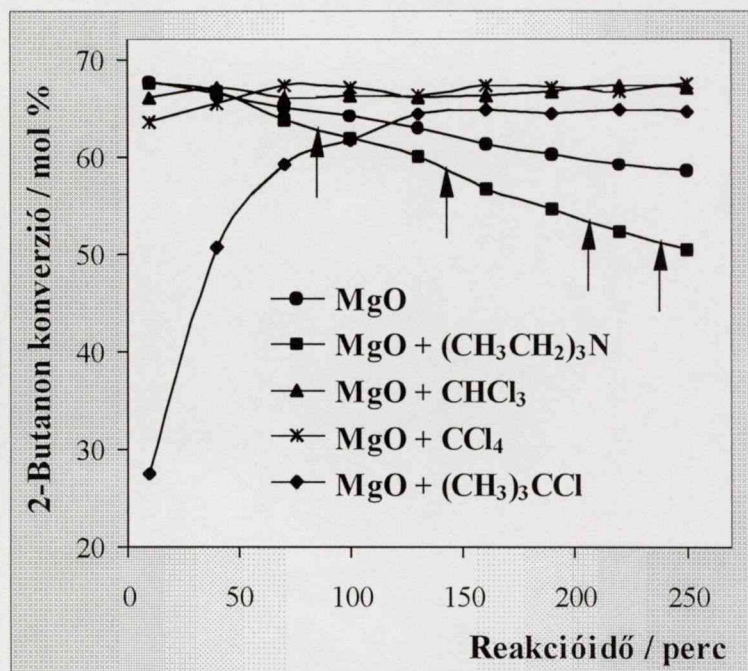
Eddigi kísérleteink utaltak a transzfer hidrogénezés aktív helyeinek típusára és azokra a centrumokra és termékekre, amelyek a katalizátor mérgeződéséért felelősek. Ahhoz, hogy e következtetések helyességéről megbizonyosodjunk, újabb mérések váltak szükségessé. Ezekben a kísérletekben a MgO felületét reakció előtti kezeléssel módosítottuk.

A MgO aktivitásának teljes elvesztéséhez vezetett a felület ecetsavanhidriddel való kezelése. A trietilaminnal kezelt minta viszont az eredeti MgO-hoz hasonlóan viselkedett, azonban a reakció közben adagolt trietilamin impulzusok kis

konverziócsökkenést eredményeztek a kezelés nélküli MgO-hoz képest (IV.11. ábra). Ezzel bizonyítottnak tűnik az, hogy erős Lewis-savas centrumok nem szükségesek a reakció lejátszódásához.

Mivel felületi kloridion jelenléte kedvező hatással volt a transzfer hidrogénezésre [84], a katalizátort CCl_4 -dal vagy CHCl_3 -mal kezeltük reakció előtt. Metán klórszármazékait gyakran használták más MgO-on lejátszódó reakciók termékarányának befolyásolására. Metán oxidatív csatolása során nőtt az etilén szelektivitása kis mennyiségű CH_2Cl_2 vagy CCl_4 folyamatos adagolásának hatására [134-138]. Klórmétánokkal történő kezelést alkalmaztak Al_2O_3 hordozós fémkatalizátor mérgezésére is, aminek hatására a krotonaldehid hidrogénezése során nőtt a krotilalkohol szelektivitása [139].

A 2-butanon konverziója nem csökkent a vizsgált reakcióidő alatt, amennyiben a MgO-ot a reakció előtt 523 K-en CHCl_3 -mal vagy CCl_4 -dal kezeltük elő (IV.11. ábra). A CHCl_3 -mal való kezelés hőmérsékletének növelése 673 K-re azonos hatást váltott ki. Amennyiben 2-klór-2-metil-propánnal kezeltük a katalizátort, a kezdeti alacsony konverzió közel az egyensúlyi értékig nőtt, majd állandó maradt. A klórszar-



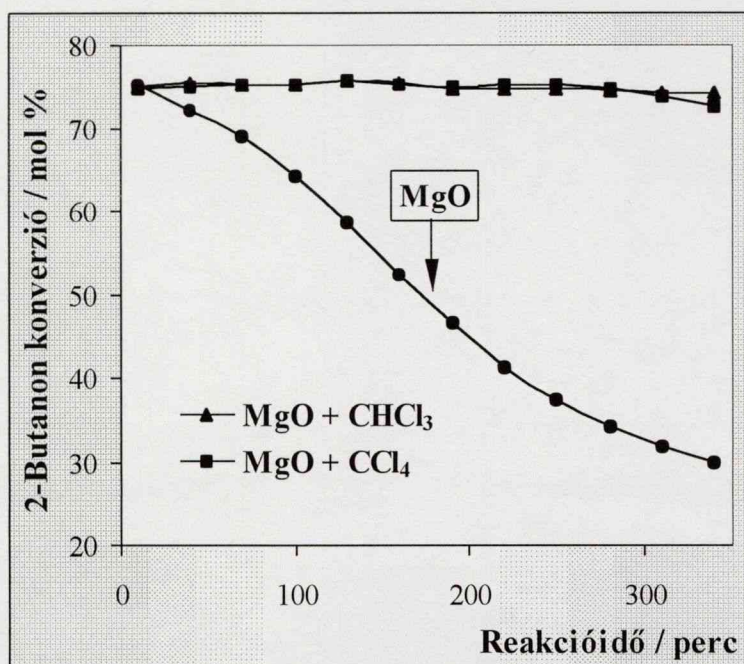
IV.11. ábra. A MgO kezelésének hatása a 2-butanon transzfer hidrogénezésére ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc^{-1} He, D/A: 2, FÁS: $0,3 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, kezelés: $5 \times 5 \text{ }\mu\text{l}$ -es impulzusok, 523 K, \uparrow : $5 \text{ }\mu\text{l}$ -es impulzusok adagolása)

mazékok hatását ellenőrizendő a kezelést nagyobb katalizátorterhelés előtt is elvégeztük. Amint a IV.12. ábrán látható, a katalizátor a kezelés hatására ebben az esetben sem veszített aktivitásából a vizsgált reakcióidő alatt. Hasonló hatást értünk el 5-hexén-2-on transzfer hidrogénezésében is (IV.13. ábra), annak ellenére, hogy ebben az esetben, mint láttuk (IV.8. ábra), a MgO sokkal gyorsabban veszített aktivitásából. Összehasonlítva a CH_2Cl_2 , CHCl_3 és CCl_4 hatását, a CHCl_3 -os kezelés bizonyult a leghatásosabbnak, ez esetben egyáltalán nem tapasztaltunk aktivitáscsökkenést, míg a másik két esetben 4-5 óra használat után az 5-hexén-2-on konverziója lassan csökkenni kezdett.

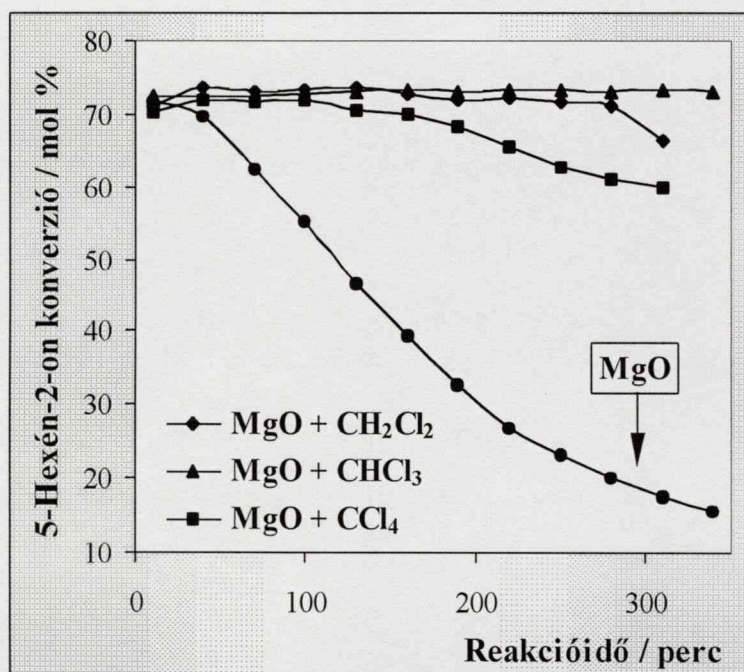
Előző vizsgálatainkból arra következtethetünk, hogy a katalizátor Lewis-savcentrumainak jelentős szerepe van a mérgeződésben. Figyelembe véve, hogy a telítetlen keton esetében a gyorsabb mérgeződést a $\text{C}=\text{C}$ -csoport Lewis-savcentrumokon történő adszorpciója okozza [132,133], a klórszármazékok hatását ezek lefedésével lehet értelmezni. Ebből következik, hogy ezek a centrumok MgO esetében nem vesznek részt a transzfer hidrogénezésben, valamint az, hogy a felület mérgeződése e centrumok közreműködésével történik. Ezt támasztja alá az 5-hexén-2-on közel 100 %-os szelektivitása a klórszármazékokkal kezelt katalizátorokon, míg az eredeti MgO-on ez 96 %-ig csökken.

Mivel a vizsgált reakcióidő alatt klórszármazékkal való kezelés után a 2-butanon konverziója nem csökkent, szükségessé vált a kezelt katalizátor élettartamának vizsgálata. E kísérletek során az 5-hexén-2-on esetében legjobb hatást mutató kloroformos kezelést használtuk, és változtattuk a katalizátor előkezelésének körülményeit.

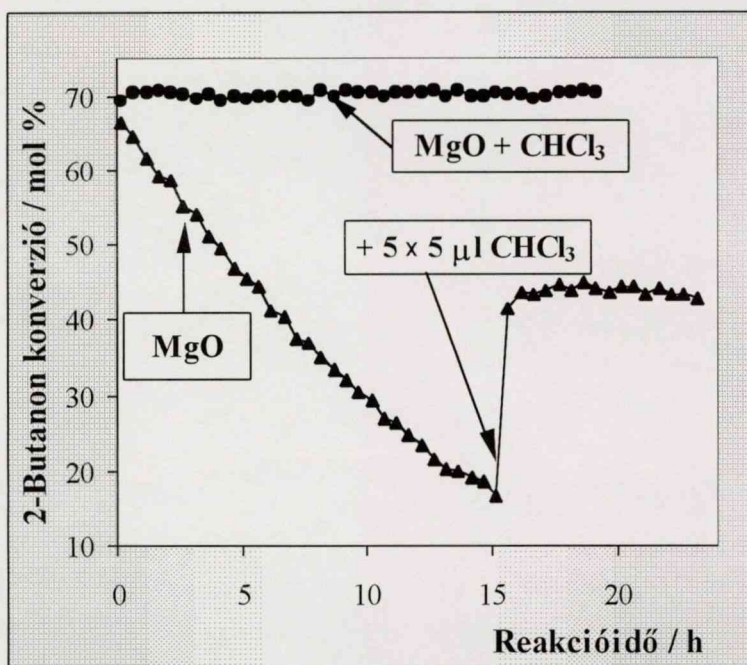
A mérgeződés megszüntethetőnek bizonyult a 673 K-en előkezelt katalizátor előzetes kloroformos kezelésével. A 2-butanon konverziója 20 óra után is állandó maradt (IV.14. ábra). Amennyiben a már mérgezett katalizátort reakció közben kloroformmal kezeltük, aktivitása megnőtt, és a kezdeti értéknél alacsonyabb konverzióértéken állandó maradt. Tehát a reakció közbeni kloroformos kezelés a mérgeződést okozó felületi termékek egy részét képes leszorítani a felületről. Ebből



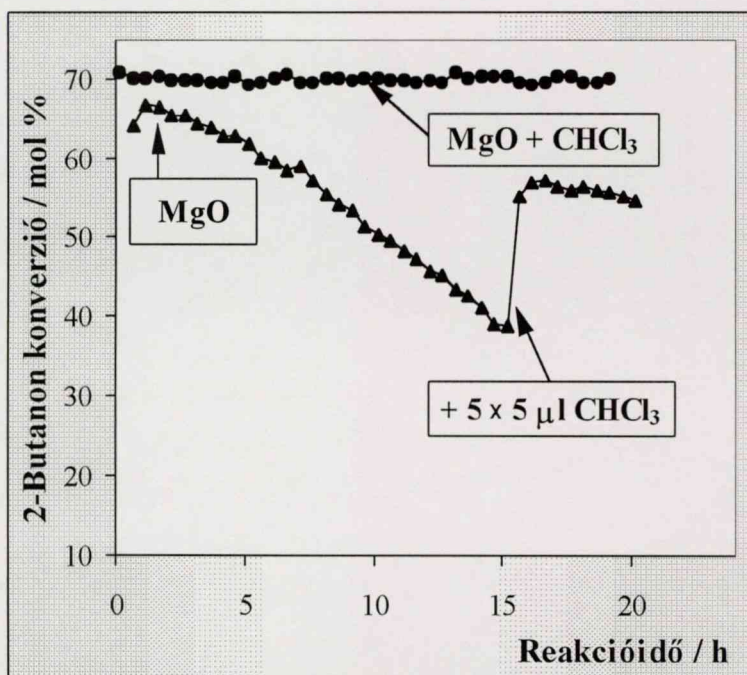
IV.12. ábra. A MgO kezelésének hatása a 2-butanon transzfer hidrogénezésére ($5 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 3, FÁS: 3,2 ml h⁻¹ g⁻¹, kezelés: 5 × 5 μl-es impulzusok, 523 K (III.3.2. fejezet))



IV.13. ábra. A MgO kezelésének hatása az 5-hexén-2-on transzfer hidrogénezésére ($21 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 2,5, FÁS: 0,16 ml h⁻¹ g⁻¹, kezelés: 5 × 5 μl-es impulzusok, 523 K (III.3.2. fejezet))



IV.14. ábra. A 2-Butanon transzfer hidrogénezése CHCl₃-mal kezelt MgO-on ($8 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 2,5, FÁS: 0,75 ml h⁻¹ g⁻¹, kezelés: 5 x 5 μl-es impulzusok, 523 K (III.3.2. fejezet))

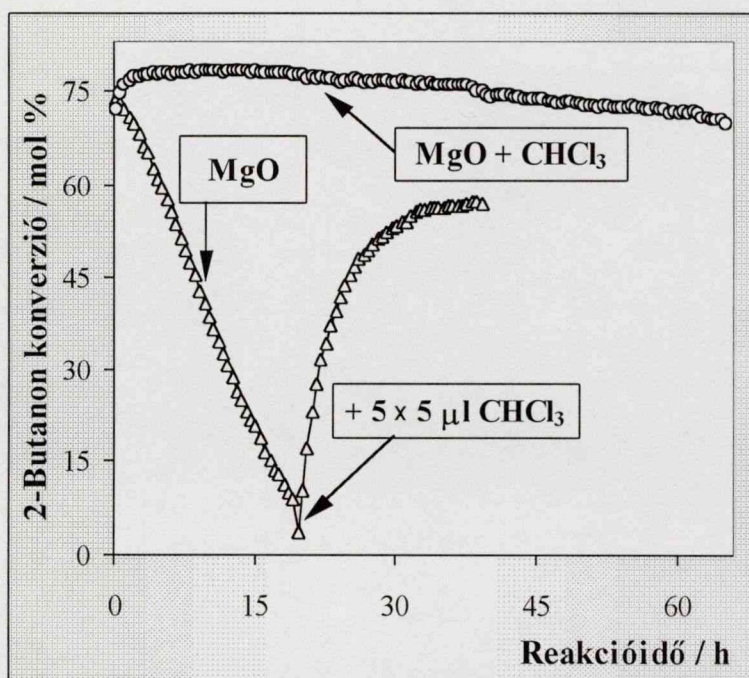


IV.15. ábra. A 2-Butanon transzfer hidrogénezése CHCl₃-mal kezelt MgO-on ($8 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 573 K-en 40 ml perc⁻¹ He/O₂ 1/1 elegyben, reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 2,5, FÁS: 0,75 ml h⁻¹ g⁻¹, kezelés: 5 x 5 μl-es impulzusok, 523 K (III.3.2. fejezet))

arra következtettünk, hogy a MgO mérgeződését legalább két különböző típusú adszorbeált felületi termék okozza. Az egyik eltávolítható kloroformos kezeléssel, vagyis reverzibilisen adszorbeált, míg a másik a reakciókörülményeink között irreverzibilisen kötődik a felületre, és nem távolítható el. Amennyiben az előkezelést 573 K-en végeztük, a kloroformos kezelésnek hasonló hatása volt (IV.15. ábra).

Ebben az esetben a MgO mérgeződése lassúbb, és részlegesen ez is regenerálhatónak bizonyult. A 2-butanon konverziója ugyan a kezdeti konverziónál alacsonyabb értékre emelkedett a reakcióközbeni kezelés hatására, ez az érték azonban magasabb volt, mint a 673 K-en előkezelt katalizátor esetében. Mivel a kevésbé dehidratált felület kevésbé mérgeződött, és a már mérgeződött katalizátor kezelés után aktívabb volt, mint a dehidratált, arra lehet következtetni, hogy a reakcióhoz nem szükségesek Lewis-savcentrumok. A transzfer hidrogénezés végbemegy a savas jellegű Brönsted-

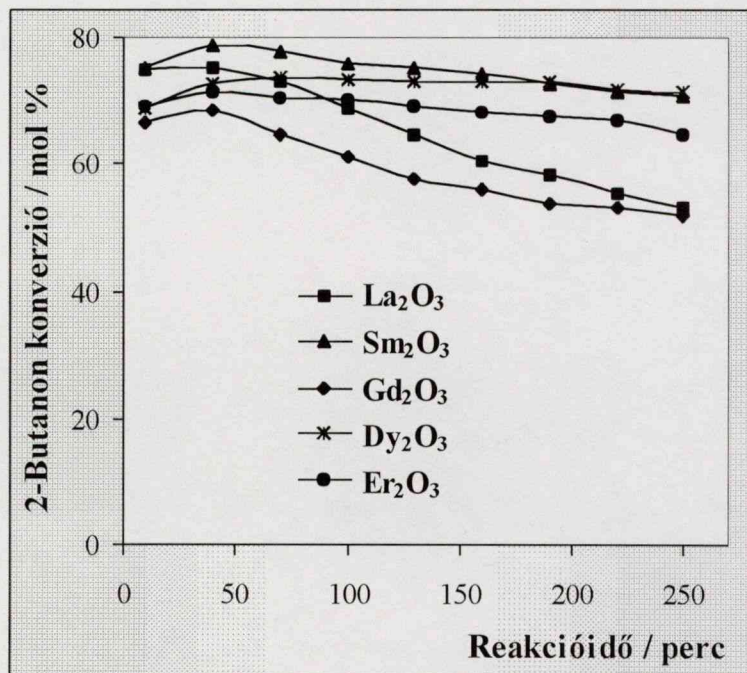
centrumokon is. A reakció előtti kloroformos kezelés hatását, valamint a dezaktiválódott katalizátor regenerálását 60 óra után is ellenőriztük (IV.16. ábra). Ebben az esetben az előkezelésnél használt gázelegy nagyobb áramlási sebessége okozta a katalizátor gyorsabb és nagyobb aktivitáscsökkenését, ami ugyancsak a



IV.16. ábra. A 2-Butanon transzfer hidrogénezése CHCl_3 -mal kezelt MgO-on ($8 \cdot 10^{-3}$ g MgO, előkezelés: 673 K-en 60 ml perc⁻¹ He/O₂ 1/1 elegyben, reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He, D/A: 3,5, FÁS: 1,0 ml h⁻¹ g⁻¹, kezelés: 5 x 5 µl-es impulzusok, 523 K (III.3.2. fejezet))

felület nagyobb fokú dehidratációjával hozható összefüggésbe. A kezdeti kloroformos kezelés hatására a 2-butanon konverziója az egyensúlyi érték közelében maradt több mint 60 óra használat után is.

A ritkaföldfém oxidok reakció előtti kloroformos kezelése ugyancsak akadályozta ezek mérgeződését (IV.17. ábra). Ezeken az oxidokon kis csökkenést lehet látni a 2-butanon kezdeti konverziójában a kezelés hatására. Az oxidok aktivitása ugyan csökkent a reakcióidővel, de ez a csökkenés sokkal kisebb mértékű, mint a nem kezelt oxidokon. Így valószínű, hogy a kloroform ugyanúgy hat ezeken az oxidokon is, mint MgO-on, de a felületen a kloroform hatására kialakuló centrumok stabilitása ezen oxidok esetében a reakciókörülmények között kisebb. Ebből szintén arra következtethetünk, hogy a felület Lewis-savcentrumainak lefedése okozza a katalizátor mérgeződésének akadályozását. A lantanidoxidok esetében vagy nehezebben kötődik a kationokhoz a kloridion, vagy ez utóbbi könnyebben elhagyja a felületet a reakció alatt.



IV.17. ábra. A 2-Butanon transzfer hidrogénezése CHCl_3 -mal kezelt oxidokon ($1,3 \text{ m}^2$ felületű oxid, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K , $20 \text{ ml perc}^{-1} \text{ He}$, D/A: 4, FÁS: $0,005 \text{ ml h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, kezelés: $5 \times 5 \text{ }\mu\text{l}$ -es impulzusok, 523 K (III.3.2. fejezet))

IV.5. A KATALIZÁTOROK JELLEMZÉSE

Az eddig bemutatott eredmények megengedik néhány fontos következtetés levonását ketonok oxidokon végzett transzfer hidrogénezésének mechanizmusára vonatkozóan, különösen MgO-on végzett reakciók esetében. Azonban a katalizátorok jellemzése elengedhetetlen az eredmények helyes értelmezése érdekében. Fontos lenne rávilágítani arra, hogy miképpen alakítja át az oxidfelületet a klórmétánokkal való kezelés olyan aktív felületté, amelyen a transzfer hidrogénezéshez szükséges aktív centrumok megtalálhatók, és ugyanakkor a felület mérgeződését okozó felületi termékek nem alakulhatnak ki.

IV.5.1. A katalizátorok jellemzése fizikai módszerekkel

A katalizátorként használt oxidok szerkezeti tulajdonságai a IV.5. táblázatban láthatók. Mivel a lantanida oxidok BET felülete kb. fele a MgO-énak, így az azonos felületű oxid mennyisége kétszerese lesz ez utóbbinak, de a kétszeres katalizátorágy nem befolyásolta az oxidok mérgeződését.

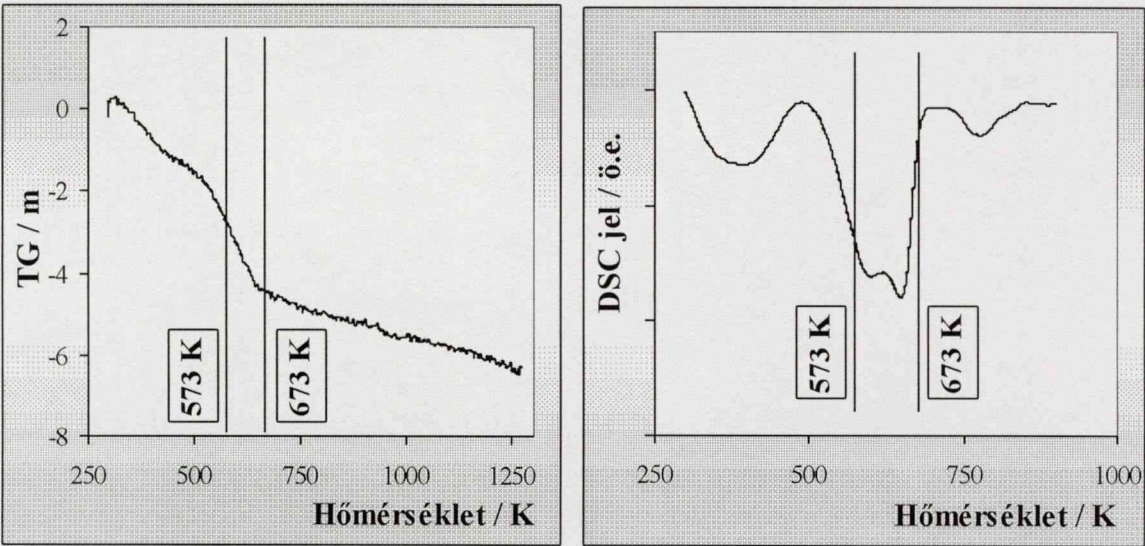
A MgO termikus analízisének eredménye a IV.18. ábrán látható. A felület dehidratációja több lépésben megy végbe. Az adszorbeált víz távozása már szobahőmérsékleten elkezdődik, és 500 K körül befejeződik. Ezt követően a felületi hidroxid bomlik el, ami 700 K-en teljes, az ezt követő kis súlycsökkenés és endoterm csúcs a DSC görbében a maradék felületi hidroxid, illetve karbonát bomlásának felel meg. Az előkezelési hőmérsékleteket bejelölve az ábrába látható, hogy míg 673 K-en a felület szinte teljesen dehidratált, addig 573 K-en való előkezeléssel csak részlegesen dehidratált oxidfelülethez jutunk. A DSC görbén látható kettős endoterm csúcs azt mutatja, hogy 600 K-ig a MgO síkfelületein lévő hidroxilcsoportokból származó víz deszorpciója történik meg, majd ezt követően 700 K-ig az erőbben kötött, a MgO alacsony koordinációjú centrumai mellett elhelyezkedő hidroxilcsoportok deszorpciója [140]. Ezt figyelembe véve állíthatjuk,

IV.5. táblázat.

A katalizátorként használt oxidok szerkezeti tulajdonságai

OXID	BET felület (m ² g ⁻¹)	Pórus felület (m ² g ⁻¹)	Pórus átmérő (Å)
MgO	63,9	K ^a	N ^b
La ₂ O ₃	34,5	6,5	10,26
Sm ₂ O ₃	28,5	4,0	9,21
Gd ₂ O ₃	24,2	1,4	8,00
Dy ₂ O ₃	40,0	2,5	8,14
Er ₂ O ₃	34,6	K	N
TiO ₂	2,8	K	N
ZrO ₂	3,8	0,1	8,87
Al ₂ O ₃	101,4	K	N
Nb ₂ O ₃	123,3	5,8	8,24
WO ₃	9,4	6,2	9,85
SiO ₂	176,1	18,0	10,16

^a – nagyon kis érték, ^b – nem számolható.



IV.18. ábra. A MgO TG és DSC görbái

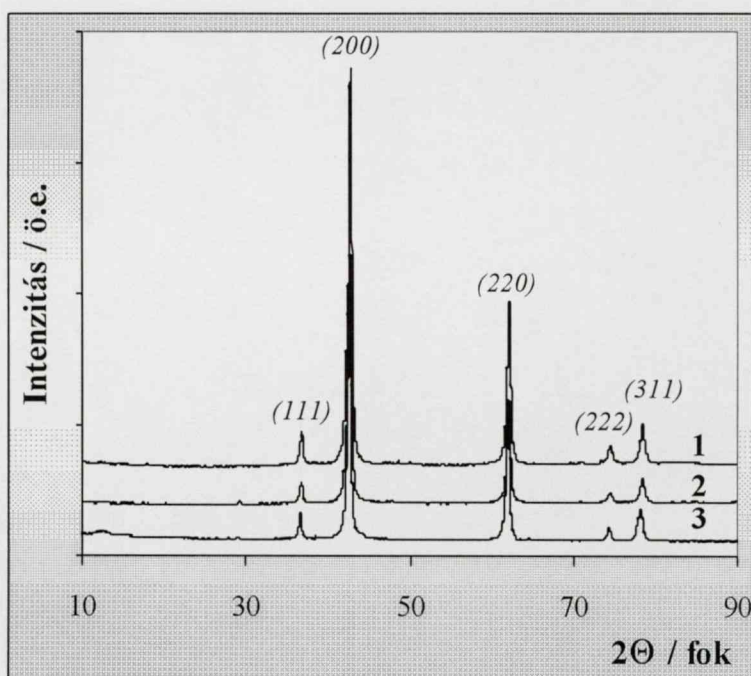
TG: 0,09655 g MgO, 10 K perc⁻¹ fűtési sebesség levegőáramban;

DSC: 9,6 10⁻³ g MgO, 20 K perc⁻¹ fűtési sebesség N₂ gázáramban

hogy a részlegesen dehidratált jelleg, vagyis az erősebben kötött és a MgO alacsony koordinációjú centrumai mellett elhelyezkedő felületi hidroxilcsoportok jelenléte

gátolja valamennyire a katalizátor mérgeződését, és ez az oka az 573 K-en előkezelt oxid lassúbb mérgeződésének.

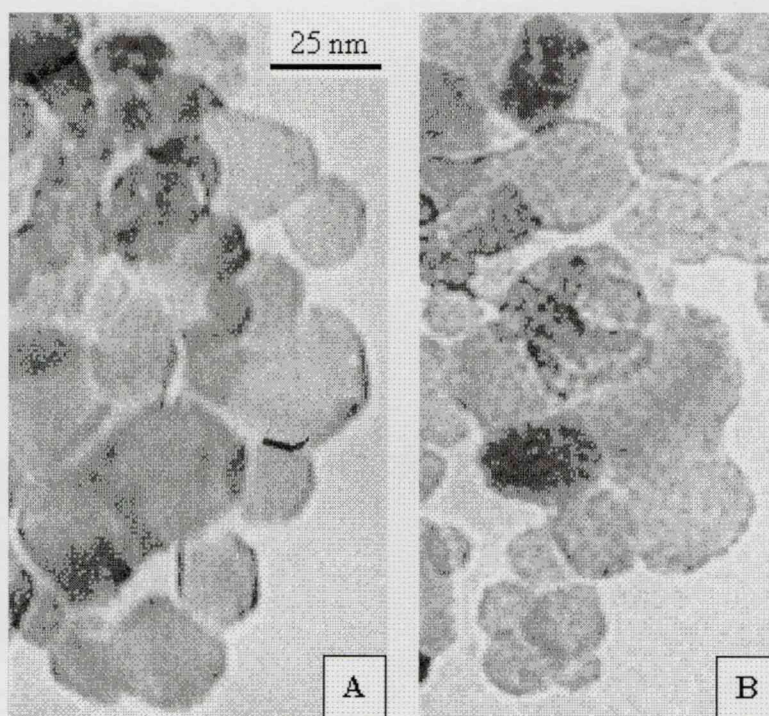
A kiindulási, az előkezelt és a kloroformmal kezelt MgO XRD görbéi teljesen megegyeztek (IV.19. ábra). A köbös MgO, perikláznak, megfelelő reflexiókat azonosítottunk: 2θ $36,8^\circ$ (111); $42,7^\circ$ (200); $62,1^\circ$ (220); $74,6^\circ$ (222) és $78,4^\circ$ (311). A hosszú kloroformos kezelésnek kitett minta sem mutatott más reflexiókat. Ugyan ez utóbbi minta klórtartalma 1,1 % volt, MgCl_2 reflexiók nem jelentek meg. Ezek szerint az oxid tömbi átalakulása nem valószínű, még a reakciók előtt használt kezeléseknél sokkal hosszabb kloroformos kezelés is csak az oxid felületén okozott változásokat.



IV.19. ábra. A MgO röntgen diffrakciós görbéi

1: MgO; 2: előkezelt MgO, 1. módszer (IV.3. táblázat); 3: előkezelt és CHCl_3 -al kezelt MgO, 1. módszer (IV.3. táblázat), kezelés 523 K, 1 h, $0,5 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ CHCl}_3$

A kloroformos kezelés hatására, a TEM felvételek szerint (IV.20. ábra), az előkezelés során kialakult szabályos és éles krisztalitok élei deformálódtak, és a szabályos kristályrészek egybemosódtak, bizonyítva, hogy ez a kezelés átalakítja az oxid felületét, és főleg az éleken és csúcson elhelyezkedő koordinatív telítetlen ionokra van hatással. Hasonlóan befolyásolta a MgO felületét a metán részleges oxidációja során, a reaktánsáramban használt CCl_4 -nak, amit felületi MgCl_2 keletkezésének tulajdonítottak [135]. Esetünkben a kloridionok Mg^{2+} felületi centrumokon való megkötődése valószínű. A TEM felvételek szerint a kristálméret nem változott jelentősen a kezelés következtében, így valószínű, hogy az oxid BET felülete sem változott jelentősen.

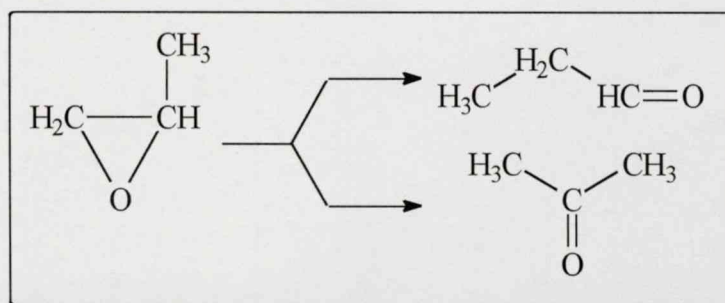


IV.20. ábra. A MgO TEM képe előkezelés (A) és kloroformos kezelés (B) után (Előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), CHCl_3 -mal kezelés 523 K, 1 h $0,5 \text{ ml h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ CHCl}_3$)

IV.5.2. A katalizátorok jellemzése kémiai módszerekkel

MgO sav- illetve báziscentrumainak meghatározása titrálással indikátor jelenlétében $0,22 \text{ meq g}^{-1}$ sav és $1,71 \text{ meq g}^{-1}$ bázikus centrum jelenlétét mutatta ki. Ez a titrálási módszer a múltban elterjedt volt szilárd felület sav- és báziscentrumainak meghatározására [141]. Legjelentősebb hátránya, hogy a reakciótól eltérő körülmények között történik a meghatározás, ami téves következtetésekhez vezethet. Ezért a katalizátor reakciókörülmények közötti jellemzésére olyan reakciók használatosak, amelyek során már előző tanulmányok alapján ismert a különböző centrumok hatása a reakcióútra. Oxidok sav-bázis tulajdonságainak jellemzésére gyakran használt a szekunder alkoholok, a 2-metil-3-butin-2-ol vagy az oxiránok átalakulása [142-146]. E tesztreakciók közül impulzusrendszerben vizsgáltuk a metiloxirán átalakulását a használt oxidokon. Metiloxirán gyűrű nyitása savas oxidokon főleg propionaldehidet eredményez, míg bázikus oxidokon megnő az acetone szelektivitása (IV.3. séma) [146]. Azonos körülmények között az oxidok savas jellegének növekedésével az oxirán konverziója is nő [146], így a keletkező termékarányon kívül az oxirán átalakulásának mértéke is utal az oxidok sav-bázis jellegének változására.

A bázikus ritkaföldfém oxidokon 523 K-en a metiloxirán nem alakult át, és MgO-on is csak 3 %-os konverziót értünk el (IV.6. táblázat). MgO kloroformos kezelésének hatására mind az oxirán konverziója, mind az aldehid/keton arány jelentősen megnőtt 523 K-en.



IV.3. séma. Metiloxirán gyűrű nyitása

Lantanidák oxidjai is aktívvá váltak a gyűrűnyításban kloroformos kezelés hatására. Az aldehid/keton arány meghaladta a MgO-on elértet, Er₂O₃-on még az Al₂O₃-on elértet is.

Ez a tesztreakció azt mutatta, hogy a bázikus oxidok felületi savassága jelentősen nőtt a kloroformos kezelés hatására. A ZrO₂-on elért igen magas aldehid/keton arány, valamint ennek csökkenése a hőmérséklettel arra utaltak, hogy nemcsak az oxidok Lewis-savas centrumain mehet végbe ez a reakció, amint azt az irodalomban közölt mecha-

nizmus mutatja [146], hanem a gyűrűnyítás Brönsted-savas centrumokon is lejátszódhat. Így magyarázható, hogy míg Al₂O₃-on és ZrO₂-on, bár a konverzió nő a hőmérséklettel, az aldehid/keton arány csökken, addig a jelentős Brönsted-savassággal nem rendelkező WO₃-on ez az arány jelentősen nő a hőmérséklettel. Ennek fényében és figyelembe véve, hogy MgO-on 623 K-en a kezelés növelte ugyan az oxirán konverzióját, de a vizsgált termékarány alig nőtt, arra következtettünk, hogy a kloroformos kezelés a MgO Brönsted-savasságát növelte, egyrészt a felületi hidroxilcsoportok számának, másrészt ezek savasságának növelésével.

IV.6. táblázat.

Metiloxirán átalakulása oxidokon

1,3 m² felületű oxid, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 30 ml perc⁻¹ He, 8 × 1 µl, kezelés lásd IV.17. ábra

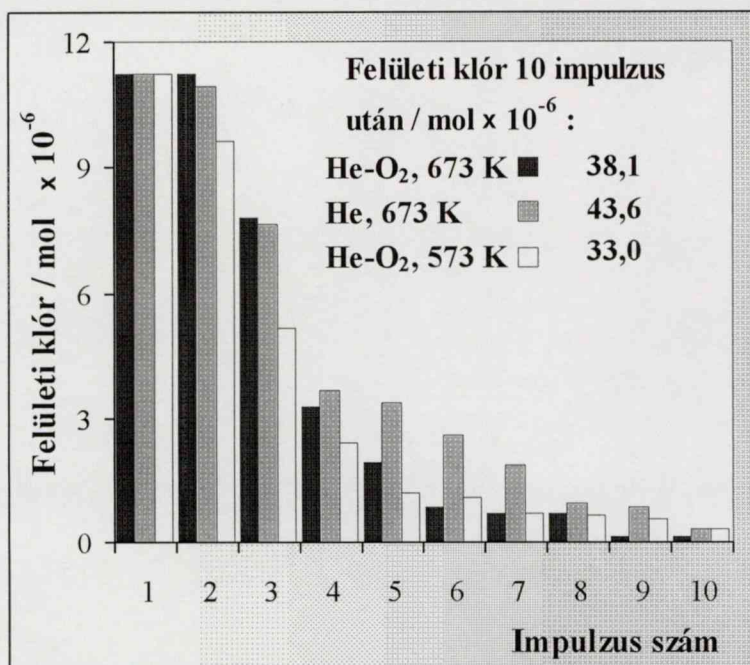
OXID	Konverzió (mol %)	Aldehid/Keton (mol/mol)
MgO	3	0,65
K	61	1,37
*	24	0,96
* K	92	0,97
La ₂ O ₃	K	10
Sm ₂ O ₃	K	11
Gd ₂ O ₃	K	5
Dy ₂ O ₃	K	7
Er ₂ O ₃	K	14
TiO ₂	13	7,40
Al ₂ O ₃	36	4,24
*	90	2,80
ZrO ₂	54	25,25
*	99	9,23
WO ₃	83	18,23
*	100	38,88

K – CHCl₃-al kezelt, * - reakció (és CHCl₃-mal kezelés) 623 K-en.

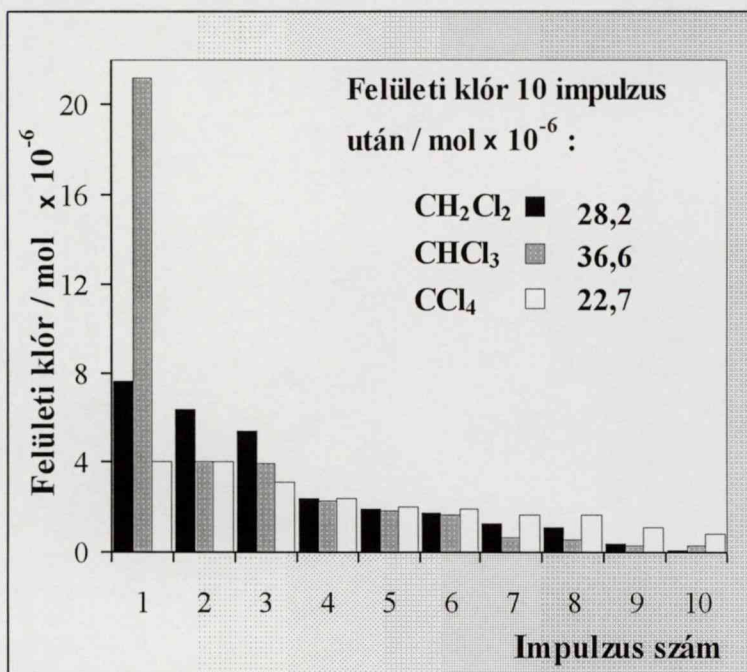
IV.6. A KLÓRVEGYÜLETEK REAKCIÓJA

A klórmétánokkal való kezelés hatása indokolta e vegyületek átalakulásának tanulmányozását MgO-on. Impulzusrendszerben vizsgáltuk a klórszármazékok átalakulását a reakció előtti kezelésekkkel megegyező körülmények között. MgO-on a reakciókból visszamaradó kiindulási klórmétánokon kívül más szerves klórvegyület keletkezése nem mutatható ki. A termékelegy tömegspektrometriás vizsgálata is az adagolt klórszármazékon kívül csak CO és kismennyiségű CO₂ keletkezését igazolta. Ez nem meglepő, hisz metán részleges oxidációjának tanulmányozása során megállapították, hogy CCl₄ jelenléte a reaktánsáramban egyrészt felületi klór megjelenéséhez vezetett anélkül, hogy új kristályos röntgendiffrakcióval detektálható fázis megjelent volna [135,137], másrészt 873 K-nél alacsonyabb hőmérsékleten a CCl₄ teljes konverzióját figyelték meg CO és CO₂ keletkezése közben [136].

Mivel a kloroformos kezelés hatása jelentősen függött a MgO előkezelésének körülményeitől, vizsgáltuk a felületen kötött klórmennyiség változását az előkezelési módszer függvényében (IV.21. ábra). A felületen maradt klór mennyisége 10 impulzus után az 573 K-en előkezelt oxidon kisebb, mint a 673 K-en előkezelt, és ez a különbség már a második impulzus után látható és jelentős a hatodik impulzusig. Mivel a klórmétánok reakciója MgO felületen felületi klorid keletkezését eredményezi [137], jogosan következtethetünk arra, hogy a kloroformos kezelés során a kloroform bomlása felületi Lewis-sav- illetve Lewis-báziscentrumokon megy végbe. Annál is inkább, mivel a kloroform adszorpciója szobahőmérsékleten MgO-on bizonyítottan két komplexhez vezet. Az egyik Lewis-báziscentrumon kötődik hidrogénhídkötés kialakulásával, a másik egy szomszédos Lewis-sav jellegű centrumon is, vagyis egy klóratomon keresztül koordinált termék [147]. E komplexeknek a magas hőmérséklet okozta bomlása vezet kloridionok Mg²⁺ ionokon való megkötődéséhez, így a klórszármazékokkal való kezelés eredménye



IV.21. ábra. MgO előkezelésének hatása a kloroform reakciójára (0,15 g MgO, előkezelés: 2 h 40 ml perc⁻¹ gázáramban, reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He-ban 0,3 μ l-es kloroform impulzusok)



IV.22. ábra. Klórszármazékok reakciója MgO-on (0,15 g MgO, előkezelés: 1. módszer (IV.3. táblázat), reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He-ban 1,0 μ l-es impulzusok)

felületi Mg–Cl csoportok képződése, valamint a felületi O^{2-} centrumok hidroxilcsoportokká való alakulása. Mivel ezekben a felületi reakciókban a meglévő hidroxilcsoportok nem vesznek részt [147], az alacsonyabb hőmérsékleten előkezelt, és ennek következtében több hidroxilcsoportot tartalmazó oxid kevesebb klórt köt meg. A He-ban előkezelt oxid kötött meg legtöbb klórt, ami az oxigén hiányában előkezelt MgO felületén bizonyítottan képződő paramágneses jelleggel rendelkező egyelektron donorcentrumok, oxigén vakanciák képződésével magyarázható [74,75,148-152]. Ezek képződése közben nő a felületi Lewis-savcentrumok száma, ami a felületen elbomló kloroform mennyiségének növekedéséhez vezet. A He-ban való előkezelés az addig létező centrumoktól eltérő tulajdonságokkal rendelkező centrumok keletkezésével jár, ezt bizonyítja, hogy az első négy impulzusban a megkötött klór mennyisége közel azonos az oxigén jelenlétében előkezelt oxidéval, és ez a mennyiség csak az ötödik impulzustól nő meg jelentősen. Tehát az újonnan képződött centrumok kisebb kloroformbomlási sebességet biztosítanak, vagyis kisebb reaktivitással rendelkeznek. Ezek valószínűleg a közepes báziserősségű centrumoknak felelnek meg, amelyek ugyancsak aktívak a transzfer hidrogénezésben [81,82].

A kezelésekben használt három klórszármazék átalakulása a IV.22. ábrán látható. Az eredmények összehasonlítása azért lehetséges a nem azonos moláris mennyiségek ellenére, mert mint a IV.21. és IV.22. ábrákon látható értékek összehasonlítása mutatja, kloroform reakciója során közel azonos mennyiségű klór kötődött a felületre, azonos előkezelési körülmények és 10 impulzus után függetlenül az impulzus mennyiségétől (38,1 és 36,6 μmol). Az eltérés mindössze 4 %, míg az előkezelés függvényében vagy a különböző klórszármazék esetében kapott eltérések jóval meghaladják ezt az értéket. A három klórmetán reaktivitása MgO-on, vagyis a felületen kötött klór mennyisége azonos tendenciát mutatott mérgeződést gátló hatásosságukkal (lásd. IV.13. ábra). A legnagyobb felületi klórmennyiség szolgáltatva a leghatásosabb mérgeződést gátló hatást, ami ugyancsak

arra engedett következtetni, hogy a felületi Lewis-savcentrumoknak jelentős szerepe van a mérgeződésért felelős felületi termékek képződésében és megkötésében.

Ezt igazolja a IV.7. táblázatban látható felületi Lewis-savcentrumok és a megkötött klór molaránya. A Lewis-savcentrumok számának kiszámolására irodalmi adatokat használtunk [153], és az egyszerűség kedvéért teljesen dehidratált és hibahelymentes felületet vettünk számításba.

IV.7. táblázat.

A klórszármazékok átalakulása MgO-on

0,15 g MgO, előkezelés: 40 ml perc⁻¹ gázáramban, reakció: 523 K, 20 ml perc⁻¹ He-ban 0,3^A vagy 1,0^B µl-es impulzusok

Előkezelés	He	He/O ₂ 1/1				
	673 K	573 K	673 K			
Kezelés		CHCl ₃		CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	
N _{LSC} /N _{Cl} *	4,12 ^A	5,44 ^A	4,72 ^A	4,91 ^B	6,36 ^B	7,92 ^B
* - a felületi Lewis-savcentrumok és felületi klór aránya						

Kloroformos kezelés után e számolások szerint minden ötödik felületi Mg²⁺ centrum köt meg klórt. E centrumok ilyen nagyarányú lefedése vezethet a felület mérgeződésének megakadályozásához.

IV.7. A MgO FELÜLETÉN ADSZORBEÁLT TERMÉKEK AZONOSÍTÁSA

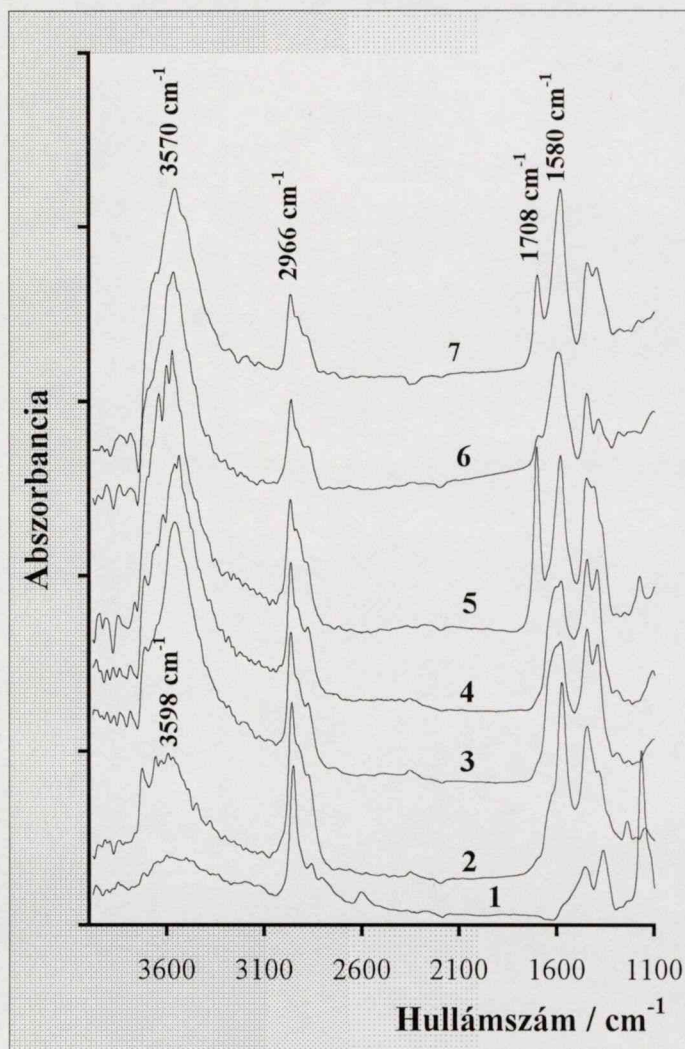
A mérgeződésért felelős felületi termékeket infravörös spektroszkópiával követett adszorpciós vizsgálatokkal próbáltuk azonosítani. E kísérletek során az előkezelt oxidra kloroformot vagy a reaktánsokat külön-külön, vagy együttesen adszorbeáltattuk. A 673 K-en előkezelt MgO IR spektrumában egy kis és éles elnyelési sáv látható 3745 cm⁻¹-nél, amely izolált, kristályéleken vagy csúcsokon

található hidroxilcsoportok O–H vegyértékrezgéseinek tulajdonítható [76,154]. Az 1400-1500 cm^{-1} között maximumot mutató elhúzódo kis sáv 1600 cm^{-1} körüli vállal a felületen lévő és ezen a hőmérsékleten csak részlegesen eltávolítható felületi karbonát formáknak felel meg [211,212]. Amennyiben az előkezelést csak 573 K-en végeztük, a 3745 cm^{-1} sáv mellett a 3725 cm^{-1} sáv a kristálylapokon lévő és hidrogénhidrkötésekkel kölcsönható hidroxilcsoportok vegyértékrezgéseinek tulajdonítható. Az itt bemutatott spektrumok különbségi spektrumok (a katalizátor spektrumát már kivontuk), így csak a felületi adszorbeátumok rezgési sávjai láthatóak.

2-Propanol adszorpciója MgO-on (IV.23. ábra, 1) felületi 2-propoxi-csoportokra jellemző sávok megjelenését eredményezte. A $\nu(\text{OH})$ tartományban elnyúló sáv jelent meg (3400-3700 cm^{-1} között) 3727 és 3550 cm^{-1} körüli maximumokkal. Az előző az izolált, míg az utóbbi az asszociált, hidrogénhidrkötésekkel kölcsönható felületi hidroxilcsoportokra jellemző [76,85]. A C-H vegyértékrezgések tartományában a $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2953 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2863 cm^{-1} , valamint a 2609 cm^{-1} (az anionos hiperkonjugáció miatt alacsony hullámszámok felé tolódott $\nu(\text{CH})$ [157]) sávok bizonyítják a felületi alkoholát képződését. Ugyancsak erre utalnak a $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1464 cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1368 cm^{-1} és a $\nu(\text{C-O})$ 1168 cm^{-1} sávok [120]. Azonban megjelentek olyan sávok is, amelyek azt mutatják, hogy a 2-propanol kis része nem disszociatív adszorpcióval kötődik a felülethez. Ezt mutatja az alacsony hullámszámoknál lévő és következésképpen savasabb hidroxil-csoportok $\nu(\text{OH})$ rezgése, amelyek egy elnyúló sávot adnak 3100-3200 cm^{-1} között. Olyan kis intenzitású rezgési sávok is megjelennek ebben a spektrumban, amelyek azt mutatják, hogy a 2-propanol kis mennyiségben dehidrogéneződik. Így megjelennek a felületen erősen adszorbeált acetonnal jellemző kis intenzitású sávok is, mint az 1575 cm^{-1} -nél megjelenő disszociatíván adszorbeált aceton $\nu(\text{C=O})$ sávja és a C-H rezgések: $\nu(\text{CH}_3)$ 2918 és 2811 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1458 cm^{-1} és $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1360 cm^{-1} [119].

Amennyiben 2-propanol és 2-butanon elegyet adszorbeáltattunk az előző mintára (IV.23. ábra, 2), elsősorban az asszociatív alkoholadszorpcióra jellemző sávok eltűnése (a $3100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ közötti $\nu(\text{OH})$ sáv megszűnt), és a felületi alkoholátra jellemző sávok jelentős csökkenése észlelhető (lásd a 1168 cm^{-1} -nél lévő $\nu(\text{CO})$ sáv). A $\nu(\text{OH})$ tartományban azonban a rezgési sávok intenzitása jelentősen nőtt mind az izolált hidroxilcsoportoké 3730 cm^{-1} -nél, mind az asszociáltaké, amelyek maximuma 3598 és 3661 cm^{-1} -nél látható. Ez mutatta azt, hogy a keton jelenléte elősegítette

ugyan a 2-propanol disszociációját, illetve dehidrogénezését új felületi hidroxilcsoportok képződését eredményezve, azonban az alkoholt nem maradt a felületen adszorbeálva. A spektrum legnagyobb intenzitású elnyelési sávjai az adszorbeált ketonra jellemzőek. Így a $\nu(\text{CH})$ tartományban 2966 , 2933 és 2880 cm^{-1} -nél lévő sávok és ezek deformációs rezgései $1300\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ között, valamint az éles, intenzív sáv 1580 cm^{-1} -nél, amit a felületre erősen kötött keton $\nu(\text{C=O})$ rezgésének



IV.23. ábra. MgO-on képződő felületi termékek FT-IR spektruma. Adszorpció: 20 torr 2-propanol (1), majd 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (2), majd 15 torr CHCl_3 (3), majd 35 torr CHCl_3 (4), majd 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (5), majd 35 torr CHCl_3 (6), majd 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (7)

tulajdonítottak [76]. Az 1620 cm^{-1} -nél megjelenő váll felületi karbonátnak tulajdonítható [158], a megfelelő szimmetrikus vegyértékrezgések a C–H deformációs rezgésekkel fedésben láthatók. A $\nu(\text{C}=\text{O})$ tartományban észlelhető egy nagyon kis intenzitású váll 1708 cm^{-1} -nél, amit a felületre gyengén kötött, koordinált ketonnak tulajdonítottak [76,119]. Az 1580 cm^{-1} -nél megjelent erősen kötött karbonilsávhoz hasonló sávot kaptak aceton adszorpciójakor 1572 cm^{-1} -nél. Ezt felületi karboxilátként azonosították [119]. Aceton disszociatív adszorpciójával keletkező felületi termékként azonosítják az ebben a tartományban 1550 cm^{-1} -nél megjelenő sávot. Figyelembe véve, hogy MgO-on felületi acetát $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ sávja 1584 cm^{-1} -nél jelenik meg [154], ezt a sávot olyan erősen adszorbeált ketonnak tekinthetjük, amely az oxigénen és a karbonilszáron keresztül is kötődik a felülethez.

Kloroform adszorpciója (IV.23. ábra, 3) jelentősen növelte a felületi hidroxilcsoportok sávjának intenzitását. Az izolált hidroxilcsoportoknak tulajdonítható sáv azonban nem nőtt, csak maximuma tolódott el alacsonyabb hullámszámok felé (3717 cm^{-1}). Ezzel ellentétben az asszociált hidroxilcsoportok sávjának intenzitása jelentősen nőtt és maximuma is eltolódott 3562 cm^{-1} -re, intenzív vállal még alacsonyabb hullámszámnál (3508 cm^{-1} -nél). Tehát a kloroform adszorpciója új felületi hidroxilcsoportok létrejöttét eredményezte, bizonyítva, hogy ilyen körülmények között a felületen elbomlik. A bomlás eredményeképpen a felület Lewis-savcentrumokhoz kloridion kötődött, amely a hidroxilcsoportokkal kölcsönhatva növelte ezek savasságát, amit az alacsonyabb hullámszámoknál megjelenő hidroxilcsoportok nagyobb aránya igazol. Kloroform adszorpciója megváltoztatta a ketonból képződött és a felületen adszorbeált termékek arányát is. Csökkent a $\nu(\text{CH})$ tartományban lévő sávok intenzitása, azonban anélkül, hogy ezek aránya, helyzete jelentősen változott volna. Ebben a tartományban a kloroformra jellemző $\nu(\text{CH})$ sáv nem jelent meg, tehát a felületen nem maradt adszorbeált kloroform. Az 1580 cm^{-1} -nél megjelent erősen adszorbeált keton karbonilcsoportjának vegyértékrezgése és a $\delta(\text{CH})$ deformációs rezgéseknek megfelelő

sávok is jelentősen csökkentek. Ez arra enged következtetni, hogy a felületen erősen adszorbeált keton egy része kloroformos kezeléssel eltávolítható a felületről, ami a katalitikus reakciók során a kloroform hatására észlelt regenerálódásra adhat magyarázatot. A kezelés hatására azonban megnőtt a felületi karbonátra jellemző sávok intenzitása, mutatva, hogy a kloroformból a felületen képződő oxigéntartalmú termékek egy része nem deszorbeálódik. A $\delta(\text{CH})$ deformációs rezgési sávok csökkenése lehetővé tette a következő karbonát rezgési sávok azonosítását: 1610, 1450 és 1396 cm^{-1} [156]. Újabb kloroform adszorpció (IV.23. ábra, 4) a $\nu(\text{OH})$ tartományban a maximum további alacsonyabb hullámszámok felé való eltolódását eredményezte (3542 cm^{-1}), a többi tartományban nem okozva jelentős változást.

Erre a mintára adszorbeált 2-propanol és 2-butanon elegy hatására (IV.23. ábra, 5) a $\nu(\text{OH})$ sáv maximuma visszatolódott 3576 cm^{-1} -re, az ennél alacsonyabb hullámszámoknál lévő sávok jelentős csökkenése közben. Ebből arra következtettünk, hogy a reakcióban a felületi hidroxilcsoportok részt vesznek és elsősorban a savasabb jellegűek. A legjelentősebb változás azonban a $\nu(\text{C}=\text{O})$ tartományban észlelhető. Azonkívül, hogy az erősen adszorbeált ketonra jellemző sáv 1580 cm^{-1} -nél megnőtt, egy éles és intenzív sáv jelent meg 1708 cm^{-1} -nél, amelyet, mint már említettük, a felületre gyengén kötött, koordinált ketonnak tulajdonítottak [132,175]. Ennek a karbonil vegyértéksávnak az intenzitása ebben az esetben meghaladta az 1580 cm^{-1} -nél található sáv intenzitását.

A minta újabb kloroformos kezelése (IV.23. ábra, 6) újra eltolta a hidroxilcsoportok $\nu(\text{OH})$ sávjának maximumát alacsonyabb hullámszámok felé, de az eltolódás már nem volt olyan mértékű, mint az első kloroformos kezelés esetében (3569 cm^{-1}). Ugyanakkor csökkentek a $\nu(\text{C}=\text{O})$ sávok intenzitásai, különösen az 1708 cm^{-1} -nél levőé, de az 1580 cm^{-1} -nél levőé is. Ezek szerint, míg az 1708 cm^{-1} -es sáv olyan felületi termékhez rendelhető, amely kloroformos kezeléssel könnyen és szinte teljesen eltávolítható, addig az 1580 cm^{-1} -nél lévő sávhoz rendelhető termék részben a MgO felületén marad kloroformos kezelés után is. Reakcióelegy újbóli adszorpciója a felületre (IV.23. ábra, 7) mindkét karbonil vegyértékrezgési

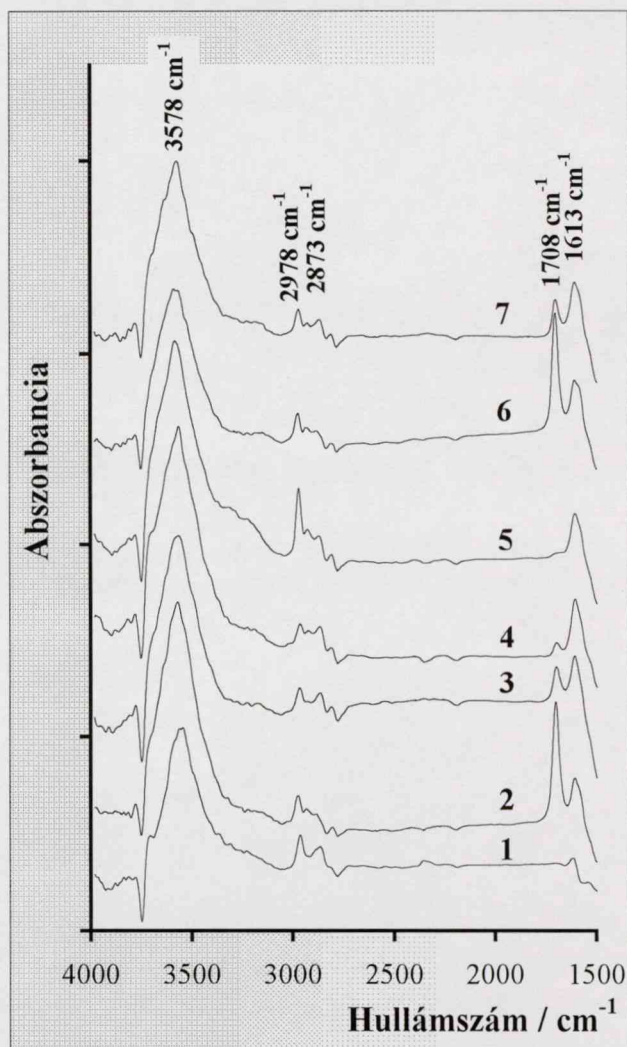
sávjának növekedését eredményezte, de az 1580 cm^{-1} -nél megjelenő jóval intenzívebb volt, mint a magasabb hullámszámnál lévő. Tehát a mérgezett katalizátor regenerálása egyre kevésbé lehetséges kloroformos kezeléssel. Ugyanakkor jelentős változás a hidroxilcsoportok $\nu(\text{OH})$ rezgésében nem látható. Ez azt jelzi, hogy mivel ezek a csoportok a reakcióban részt vesznek, a többszöri kloroform és reakcióelegy adszorpciója során kialakult hidroxilcsoportok olyan savas jellegre tettek szert, amely optimális a reakció szempontjából.

Amennyiben először kloroformot adszorbeáltatunk az előkezelt MgO-ra (IV.24. ábra, 1), csak a $\nu(\text{OH})$ tartományban észleltünk jelentős változást a spektrumban. Ebben a tartományban két gyengén elváló maximum látható 3549 és 3568 cm^{-1} -nél, valamint egy váll 3715 cm^{-1} -nél az izolált hidroxilcsoportoknak megfelelően. Ez egyértelműen mutatja, hogy a kloroform bomlásának következménye új, erősebb savas jelleggel rendelkező felületi hidroxilcsoportok képződése. Ugyanakkor kis mennyiségű asszociatív adszorpcióval kötött kloroform is kimutatható a felületen, amint ezt a $\nu(\text{CH})$ tartományban 2970 és 2871 cm^{-1} -nél megjelenő sávok jelzik [147,159]. A felületen maradt, a kis mennyiségben keletkező CO_2 -ből képződő kevés felületi karbonát sávja 1626 cm^{-1} -nél látható [156].

2-Propanol és 2-butanon elegy adszorpciója erre a mintára (IV.24. ábra, 2) a $\nu(\text{OH})$ sáv jelentős növekedését és maximumának magasabb hullámszámok felé tolódását (3576 cm^{-1}) eredményezte. Megjelentek az adszorbeált ketonnak megfelelő $\nu(\text{CH})$ sávok is 2982 , 2941 és 2895 cm^{-1} -nél, azonban intenzitásuk kicsi. A $\nu(\text{C}=\text{O})$ tartományban az erősen kötött karbonilcsoportnak megfelelő sáv 1580 cm^{-1} -nél csak nagyon kis intenzitású vállként jelent meg, amely mellett 1708 cm^{-1} -nél a gyengén kötött karbonilcsoport éles, intenzív sávja látható. Mivel a reakcióeredmények azt mutatták, hogy a kloroformmal kezelt MgO reakció közben nem mérgeződik, arra következtethetünk, hogy míg az 1708 cm^{-1} -nél lévő sávot adó gyengén kötött karbonilvegyület nem okozza a felület mérgeződését, addig az erősen kötött keton, amelynek 1580 cm^{-1} -nél jelenik meg a $\nu(\text{C}=\text{O})$ vegyérték-rezgési sávja, akadályozza a transzfer hidrogénezés lejátszódását.

Újabb kloroformadszorpció hatására (IV.24. ábra, 3) az intenzív $\nu(\text{OH})$ sáv maximuma 3569 cm^{-1} -re tolódott, a ketonra jellemző $\nu(\text{CH})$ sávok, valamint az 1708 cm^{-1} -nél lévő $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv intenzitása jelentősen csökkent. Ebben a tartományban csak az 1615 cm^{-1} -nél lévő karbonátsáv nőtt, amely újabb kloroformadszorpció hatására (IV.24. ábra, 4) tovább nőtt, míg az 1708 cm^{-1} -nél lévő sáv tovább csökkent. A 3569 cm^{-1} -nél lévő $\nu(\text{OH})$ sávmaximum az ismételt kloroformadszorpció hatására jelentősen nőtt. 2-Propanol adszorpciója (IV.24. ábra, 5) ennek a $\nu(\text{OH})$ sávnak a maximumát eltolta 3590 cm^{-1} -re. A 2975 cm^{-1} -nél megjelent sáv a szabad vagy asszociatív adszorpcióval kötött 2-propanol $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ sávjához rendelhető, és nem az esetleg képződő felületi 2-propoxi-

csoportéhoz [157]. Tehát ebben az esetben a felületen maradt 2-propanol nagyrészt asszociatíván kötött a felülethez. Ezt igazolja a $3100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ között látható elnyúló kis intenzitású $\nu(\text{OH})$ sáv. Az 1708 cm^{-1} -nél lévő karbonilsáv ez esetben tovább csökkent. 2-Butanon ezt követő adszorpciójának hatására (IV.24. ábra, 6)



IV.24. ábra. MgO-on képződő felületi termékek FT-IR spektruma. Adszorpció: 35 torr CHCl_3 (1), majd 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (2), majd 35 torr CHCl_3 (3), majd 35 torr CHCl_3 (4), majd 20 torr 2-propanol (5), majd 20 torr 2-butanon (6), majd 35 torr CHCl_3 (7)

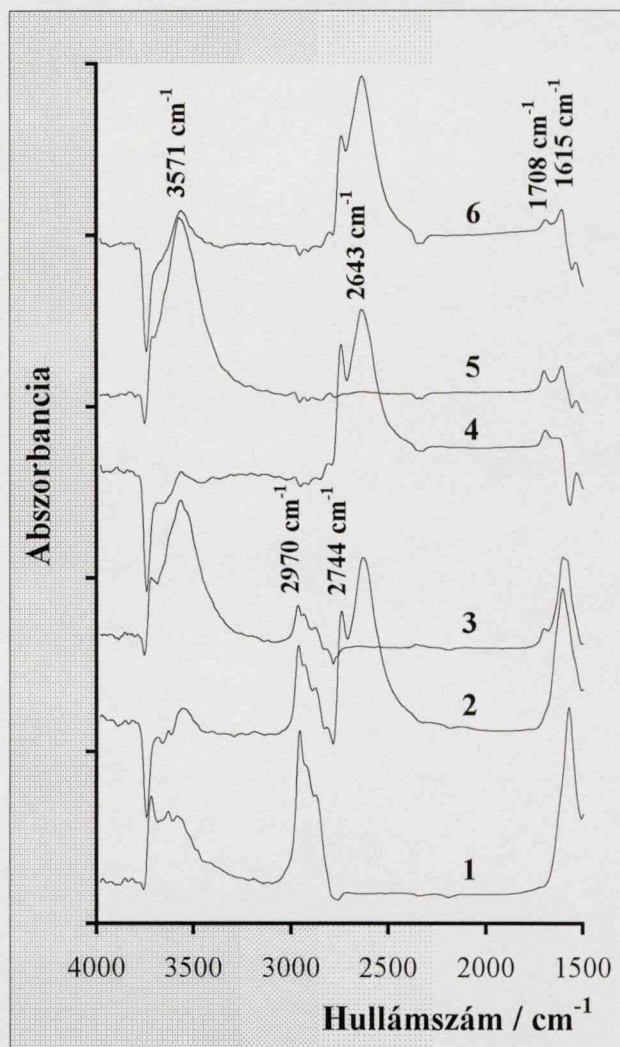
azonban újra megjelenik az éles intenzív $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv 1708 cm^{-1} -nél és az 1580 cm^{-1} -nél látható váll, valamint az adszorbeált keton $\nu(\text{CH})$ sávjai. Ez is arra enged következtetni, ahogy a katalitikus mérések is, hogy a keton kötődése a felületre okozza az oxid mérgeződését. A hidroxilcsoportok vegyértékrezgési tartományában a sávok intenzitása csökkent, és a 3595 cm^{-1} -nél látható maximum meghaladta a 3570 cm^{-1} -nél látható sáv intenzitását arra utalva, akárcsak az előző spektrum-sorozat eredményei, hogy elsősorban a kloroformos kezelés hatására képződő savas jellegű felületi hidroxilcsoportok vesznek részt a reakcióban. Az újabb kloroformos kezelésnek (IV.24. ábra, 7) hasonló hatása volt mint az előzőeknek (IV.24. ábra, 3), a $\nu(\text{OH})$ sáv maximuma 3578 cm^{-1} -re tolódott el, és a karbonilcsoport 1708 cm^{-1} -nél található rezgési sávja jelentősen csökkent.

Akárcsak a katalitikus mérések eredményei, ezek a kísérletek is a felületi hidroxilcsoportok részvételét mutatták a transzfer hidrogénezésben. További bizonyítékok szerzése céljából vizsgáltuk deuterokloroform adszorpcióját is MgO -on a reaktánskegely adszorpciója előtt, illetve után. 2-Propanol és 2-butanon elegy adszorpciója (IV.25. ábra, 1) után adszorbeált deuterokloroform (IV.25. ábra, 2) hatására a hidroxilcsoportok szinte teljesen eltűntek a felületről, amint a $\nu(\text{OH})$ sáv szinte teljes hiánya, valamint az izolált hidroxilcsoportokra jellemző sáv (3746 cm^{-1}) helyén látható negatív sáv mutatta. Ugyanakkor a spektrumban megjelentek a megfelelő $\nu(\text{OD})$ sávok 2744 és 2644 cm^{-1} -nél az izolált, illetve asszociált felületi OD csoportoknak megfelelően. Kloroformhoz hasonlóan a deuterokloroform hatására is csökkentek a $\nu(\text{CH})$ sávok, valamint a felületre erősen kötött ketonra jellemző $\nu(\text{C}=\text{O})$ karbonil sáv 1580 cm^{-1} -nél. A felületi OH-csoportok OD-re való cseréje és ezek nagyobb intenzitása arra utal, hogy a kloroformmal való kezelés során a felületi hidroxilcsoportok nagy része vízként távozik, és újak képződnek helyettük, illetve mellettük. 2-Propanol és 2-butanon elegy adszorpciója erre a mintára (IV.25. ábra, 3) az OD-csoportoknak megfelelő sávok eltűnését és a $\nu(\text{OH})$ sávok megjelenését eredményezte 3715 és 3582 cm^{-1} -nél található maximumokkal. A 1580 cm^{-1} -nél lévő $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv megnőtt, és 1708 cm^{-1} -nél megjelent egy kis

intenzitású, a felülethez gyengén kötött ketonnak tulajdonítható $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv. Ez utóbbi sáv jóval kisebb intenzitású volt, mint a kloroformos kezelés után kapott, ami arra enged következtetni, hogy a karbonilvegyület, amelynek $\nu(\text{C}=\text{O})$ sávja itt jelenik meg, felületi hidroxilcsoporton keresztül kötődik a katalizátor felületéhez. Így a sokkal könnyebben hasadó OD-csoportok jóval reaktívabbak, és a rajtuk képződő adszorbeátumok könnyebben elhagyják a felületet.

Az előkezelt katalizátor deuterokloroformmal való kezelése (IV.25. ábra, 4) a $\nu(\text{OD})$ sávok megjelenéséhez 2746 és 2643 cm^{-1} -nél, és az előkezelés után a felületen maradt hidroxilcsoportok

eltűnéséhez vezetett, ami a $\nu(\text{OH})$ tartományban látható negatív csúcsokat eredményezte. 2-Propanol és 2-butanon elegy adszorpciója erre a katalizátorra a $\nu(\text{OH})$ sávok megjelenését 3717 és 3580 cm^{-1} -nél található maximumokkal, és a $\nu(\text{OD})$ sávok eltűnését eredményezte. Az 1613 cm^{-1} -nél látható karbonátsáv mellett 1708 cm^{-1} -nél megjelent egy kis intenzitású $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv is, amelynek az intenzitása



IV.25. ábra. MgO-on képződő felületi termékek FT-IR spektruma. Adszorpció: 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (1), majd 35 torr CDCl_3 (2), majd 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (3); és 35 torr CDCl_3 (4), majd 40 torr 2-propanol/2-butanon 1/1 (5), majd 35 torr CDCl_3 (6)

csökkent újabb CDCl_3 adszorpciója után (IV.25 ábra, 6). Ez utóbbi adszorpció eredménye a $\nu(\text{OD})$ sávok megjelenése 2747 és 2643 cm^{-1} -nél, valamint a $\nu(\text{OH})$ sávok jelentős csökkenése is.

A bemutatott eredmények minden kétséget kizárva igazolják, hogy a reakció olyan felületi hidroxilcsoportokon is végbemegy, amelyek savassága összemérhető Lewis-savcentrumainak savasságával, vagy amelyen ez utóbbi centrumokat szelektív mérgezéssel akadályozzuk, hogy a reakcióban részt vegyenek.

IV.8. A REAKCIÓ MECHANIZMUSA EREDMÉNYEINK FÉNYÉBEN

A katalitikus mérések összevetése a katalizátor jellemzésével, valamint az adszorpciós kísérletek eredményeivel olyan következtetések levonását tették lehetővé, amelyek a bázikus oxidok által katalizált ketonok gázfázisú transzfer hidrogénezésének mechanizmusának eddig még nem közölt részleteire világított rá.

Egyik legfontosabb észrevétel, amire munkánk előtt nem figyeltek fel a bázikus oxidokon végzett keton transzfer hidrogénezés során, hogy telített alkil ketonok esetében is, bár sokkal lassabban, mint telítetlen karbonilvegyületek esetén, a katalizátorként használt oxid fokozatosan veszít aktivitásából. Erre talán azért nem került sor, mert a munkánk megkezdéséig megjelent közleményekben igen kevés esetben követték figyelemmel a használt katalizátorok aktivitásának időbeni változását [66,80,82,84,85,89]. Ezekben a munkákban vagy csak rövid ideig követték a reakciót, amely esetben az aktivitáscsökkenés nem tapasztalható [82,85], vagy aldehidek vagy telítetlen ketonok reakcióját vizsgálták, amelyek reakciói során a gyors konverziócsökkenés a mellékreakciókban mutatott fokozott reaktivitásnak tulajdonítható [80,84,89]. E szempontból munkánk talán egyetlen előzménye Kibby és Hall hidroxipatiton végzett tanulmánya [66], amelyben a szerzők a katalizátor mérgeződését a keton diszpropocionálódásával keletkező karbonsav felületi karboxilátként a felületre való erős kötődésének tulajdonították (II.13. séma). Mivel

a karboxilát anion két Lewis-savcentrumon kötődött a felülethez, ennek aktivitást csökkentő hatásából arra következtettek, hogy a transzfer hidrogénezés is ezeken a centrumokon játszódik le.

Méréseink során azonban ennek az elképzelésnek ellentmondó eredményeket értünk el. Így például az előkezelési hőmérséklet növelésének (IV.1. ábra), a reakcióhőmérséklet változtatásának (IV.2. ábra), a trietilaminnal (IV.11. ábra), valamint a klórszármazékokkal (IV.11. – IV.16. ábrák) való kezeléseknak a hatása azt mutatta, hogy a felületi Lewis-savcentrumok nem feltétlenül szükségesek a transzfer hidrogénezés lejátszódásához. Ezt különösen szemléletesen mutatta a 2-klór-2-metilpropánnal való kezelés (IV.11. ábra), amely esetben a 2-butanon kezdeti konverziója ugyan alacsony volt, de a reakció közben folyamatosan nőtt. Ez esetben teljes biztonsággal lehet állítani, hogy a kezelésre használt molekula heterolitikus hasadása a felületen kloridiont és tercier karbokationt eredményezett, majd ez utóbbi a reakció során deszorbeálódott, amit a termékelegyben kimutatott 2-metilpropén igazolt. Ez a viselkedés arra is rámutatott, hogy míg a kloridion megkötődése a Lewis sav jellegű Mg^{2+} felületi centrumokon nem gátolja a reakciót, addig a bázikus centrumokon adszorbeált karbokation hatására az átalakulás lassú, felhíva a figyelmet a felület bázikus centrumainak jelentős szerepére a ketonok transzfer hidrogénezésében.

E két fontos következtetés levonása után a Lewis-savcentrumok, valamint a bázikus centrumok szerepére vonatkozóan, felmerül néhány kérdés. Tudni kell, milyen felületi termékek okozzák a mérgeződést, milyen centrumokat blokkolnak ezek a termékek, milyen centrumokon játszódik le maga a reakció, és végül milyen módon gátolja a mérgeződést a felület klórmétánokkal való kezelése.

Méréseink eredményei arra utaltak, hogy a mérgeződést kiváltó felületen adszorbeált termékek a ketonból képződnek. Ezt mutatja a katalizátor ketonnal való előzetes kezelése (IV.6. ábra) és a 2-butanon áramlási sebességének hatása (IV.5. ábra). Ugyancsak ezt igazolja a telítetlen szénláncú 5-hexén-2-on reakciójában észlelt sokkal gyorsabb mérgeződés is (IV.8. ábra). Erre utal a 2-propanol, valamint

a reakcióelegy adszorpciója során keletkező termékek IR sávjainak azonosítása és ezek összevetése is (IV.23. ábra, 1 és 2; IV.24. ábra, 5 és 6). Annak ellenére, hogy a 2-propanollal kezelt minta aktivitása csökkent (IV.6. ábra), a donor alkohol, illetve az ebből képződő keton szerepe a felület mérgeződésében kizárható, mivel míg 2-propanol adszorpciója során döntően disszociatív adszorpciós terméket azonosítottunk (IV.23. ábra, 1), addig a reakcióelegy adszorpciója nem vezetett a felületi 2-propoxicsoportha jellemző sávok megjelenéséhez. Tehát az alkohol és a keton koadsorpciója, vagyis a transzfer hidrogénezés lejátszódása nem disszociatíván adszorbeált alkohol felületi terméken keresztül megy végbe.

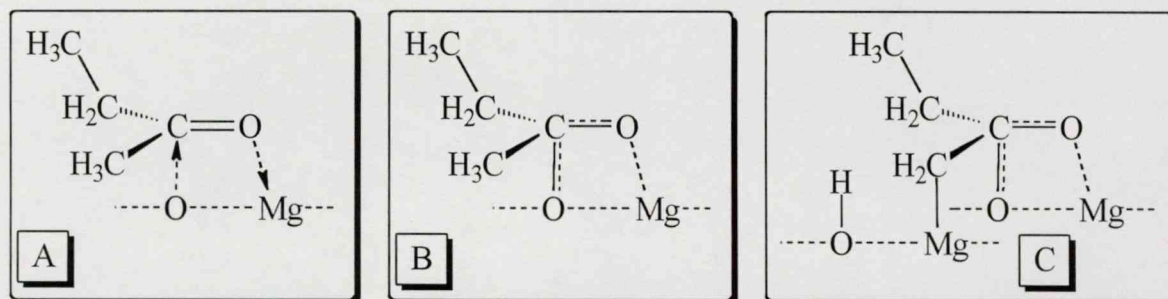
Arra is fény derült, hogy e reakcióban nem csak egy olyan felületi termékre kell számítanunk, amely gátolja a reakciót, hisz a mérgezett katalizátor kloroformos kezelése csak részben regenerálja a felületet (IV.14., IV.15. és IV.16. ábrák). Olyan felületi termékek jelenlétéről bizonyosodtunk meg, amelyek eltávolíthatók a felületről, és olyanokról, amelyek irreverzibilisen adszorbeáltak az adott körülmények között, és eltávolításuk kloroformos kezeléssel nem lehetséges. Ezen eredmények összevetése a karbonilcsoport vegyértékrezgésének tartományában a kloroformos kezelés által okozott változásokkal (IV.23. ábra 2 és 3; IV.24. ábra 1 és 2; IV.25. ábra 1 és 2) arra enged következtetni, hogy az 1580 cm^{-1} -nél látható sávhoz tartozó felületi termékek okozzák a katalizátor mérgeződését. Mint már említettük, ez a sáv a felületre erősen kötött karbonilvegyület $\nu(\text{C=O})$ sávjaként azonosítható [76], de azt is figyelembe kell vennünk, hogy az 1572 cm^{-1} -nél megjelenő sávot felületi karboxilátként ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$) is azonosították [119], valamint azt, hogy ecetsav adszorpciója során 1584 cm^{-1} -nél jelenik meg a $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ sáv [154]. Megjegyzendő, hogy az 1580 cm^{-1} -nél lévő sáv mindenképpen csak részben tulajdonítható az esetlegesen keletkezett felületi karboxilát terméknek, amint ezt az ehhez a csoporthoz rendelhető $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ sávnak (1418 cm^{-1} -nél) és az 1580 cm^{-1} -nél lévő sáv intenzitásarányának változása mutatja. Mivel a megfelelő $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ sáv is megjelenik, a felületi karboxiláthoz hasonló termékek képződése biztosra vehető. Azt is figyelembe kell vennünk, hogy a reakcióelegy adszorpciója a $\nu(\text{OH})$ sáv

jelentős növekedéséhez is vezet (IV.23. ábra 2) anélkül, hogy a 2-propoxycsoportra jellemző sávok megjelentek volna. Így az is valószínűsíthető, hogy a felületet mérgező ketonból keletkező termékek részben az α -C savasabb hidrogénjét leadva adszorbeálódnak.

Egybevetve ezen észrevételeinket, a 1580 cm^{-1} -nél megjelenő sávot a IV.4. sémán látható felületi termékek karbonil vegyértékrezgési sávjainak tulajdoníthatjuk. A Lewis-sav- és Lewis-báziscentrumokon koordinált felületi termékből (A) a felületen képződő karboxilát jellegű termék (B) az a reakciót gátló adszorbeátum, amely kloroformos kezeléssel eltávolítható, azonban az ebből képződő (C) termék már a reakció körülményei között irreverzibilisen kötődik a felületre, és kezeléssel sem távolítható el. Mindkét mérgeződést okozó felületi termék (B,C) karbonilcsoportjának vegyértékrezgése 1580 cm^{-1} körül kell hogy legyen, hisz a karbonilcsoport azonos módon kötődik a felületre mindkét esetben.

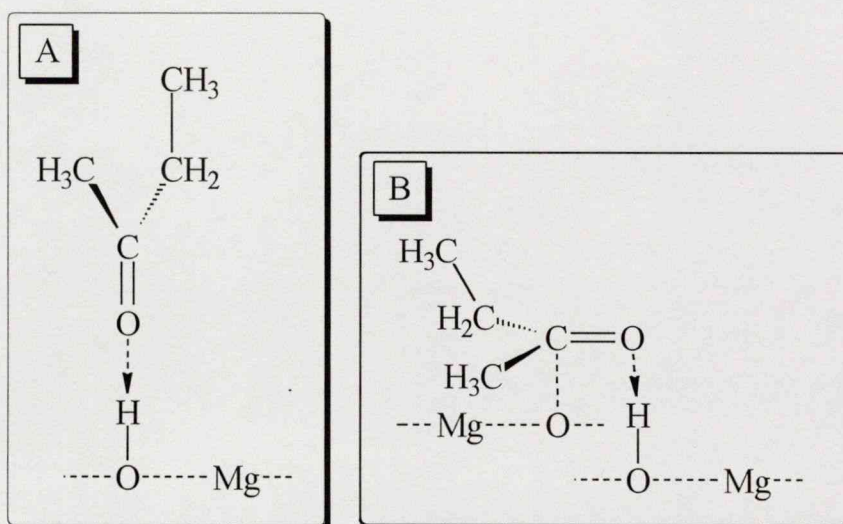
E következtetések szerint a felületet mérgező adszorbeátumok Lewis-sav- és Lewis-báziscentrumokból álló aktív helyet foglalnak el. Mint méréseinkből is kiderült (IV.11. ábra), amint már más kutatócsoport is felfigyelt erre [78], a Lewis-savcentrumok blokkolása nem akadályozza a transzfer hidrogénezés végbemenetelét. Ezért a Lewis-báziscentrumok lefedése okozza a katalizátor aktivitásának csökkenését.

A C=O-csoport vegyértékrezgés tartományában 1708 cm^{-1} -nél is megjelent egy éles sáv, amit az irodalomban a felülethez gyengén kötött, koordinált keton jelenlétének [76,119] vagy hidrogénhídkötéssel kötött ketonnak [85] tulajdonítottak.



IV.4. séma. MgO felületén képződő termékek

Méréseink során, amíg a reakcióelegy adszorpciója után ez a sáv csak kis vállként jelent meg (IV.23. ábra, 2), addig a kloroformos kezelés hatására intenzív és éles sávként látható (IV.23. ábra, 5 és IV.24. ábra, 2). Kétségtelen, hogy a kloroform bomlása felületi hidroxilcsoportokat generál a MgO felületén, amint ez a mi méréseinkből is kiderült (IV.23. ábra, 3; IV.24. ábra, 1 és IV.25. ábra, 2 és 4). Így a kloroformos kezelés után megnőtt sávot a IV.5. sémán látható, a felületi hidroxilcsoportokon koordinált ketonból (A) képződő gyengén adszorbeált terméknek (B) tulajdoníthatjuk. A keton koordinációját e felületi hidroxil-csoportokon bizonyítja, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten előkezelt, és így több OH-csoportot tartalmazó felületen a konverzió hasonlóan magas mint a magasabb hőmérsékleten előkezelt, de a mérgeződés lassúbb (IV.1., IV.14. és IV.15. ábrák). Erre utal az is, hogy a $\nu(\text{OH})$ sávok eltolódnak magasabb hullámszámok felé kloroformos kezelést követő reakcióelegy-adszorpciója után (IV.23. ábra 4 és 5). Ugyancsak erre utal az OD-csoportok OH-csoportokra való cseréje, amennyiben reakcióelegy adszorpciója előtt deuterokloroformmal kezeltük a felületet (IV.25. ábra 4 és 5). A felületen gyengén adszorbeált termék (B) egyrészt nem gátolta a reakció lezajlását, mivel könnyen visszaalakulhat (A) felületi terméké, másrészt könnyen eltávolíthatónak bizonyult kloroformos kezeléssel (IV.23. ábra, 6 és IV.24. ábra, 3 és 4).



IV.5. séma. MgO felületén képződő termékek

A reakció előtt alkalmazott kloroformos kezelés gátolta a felületet mérgező adszorbeátumok keletkezését, vagyis a IV.4. ábrán látható termékekét, mivel a felület Lewis-savcentrumai hozzáférhetetlenné váltak. Ugyanakkor a kezelés savasabb felületi hidroxilcsoportok kialakulásához is vezetett, amelyek helyettesíteni tudták a transzfer hidrogénezés során a Lewis-savcentrumokat. A savasabb felületi hidroxilcsoportok képződését bizonyítja e csoportok $\nu(\text{OH})$ sávjának helyzete, valamint a metiloxirán bomlásának megnőtt sebessége és módosult hasadási iránya (IV.6. táblázat). A felületi hidroxilcsoportok részvételét a transzfer hidrogénezésben talán legmeggyőzőbben a deuterokloroformos kezelést követően kialakuló OD-csoportok eltűnése és OH-csoportok megjelenése reaktáns-elegy adszorpciója után igazolja. Figyelembe véve a kloroform reakciója után kapott felületi Lewis-savcentrum/ kloridion arányát, a MgO-felület a IV.26. ábrán szemléltetett módon alakul át a kezelés után. Amint látható, olyan hidroxilcsoportok képződése lehetséges, amelyek savassága meghaladja a Mg^{2+} Lewis-savcentrumokét, és így nagyobb valószínűséggel vesznek részt a reakcióban. Ugyancsak a felületi Lewis-savcentrumok lefedése mellett szól, hogy 5-hexén-2-on esetében is hatásos a kezelés (IV.13. ábra), és ez esetben a $\text{C}=\text{C}$ -csoport Lewis-savcentrumon történő adszorpciója okozta a felület gyorsabb mérgeződését [132,133]. Hasonló felületi átalakulást okozhat a diklórmétánnal vagy a széntetrakloriddal való kezelés is, azonban ezek kisebb reaktivitása a kezelés hatásosságának csökkenéséhez vezetett (IV.13. ábra).

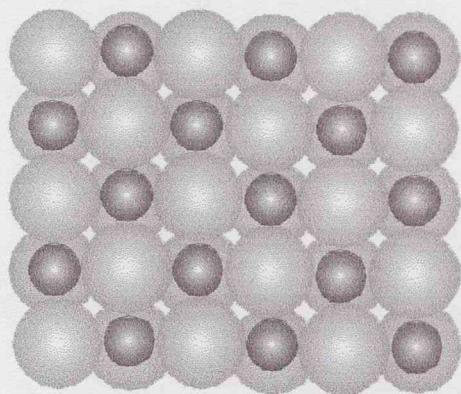
Követve az infravörös spektrumokban a $\nu(\text{OH})$ sávok intenzitásának, illetve a maximum helyzetének változását, következtetni lehet a kialakuló felületi hidroxilcsoportok savasságára és ebből ezek kölcsönhatásaira. Így valószínűsíthettük a MgO felületén különböző hullámszámoknál megjelenő hidroxilcsoportok szerkezetét, amit a IV.27. ábrán mutatunk be. A 3700 cm^{-1} feletti hullámszámoknál megjelenő sáv az éleken vagy csúcsokon található izolált hidroxilcsoportok $\nu(\text{OH})$ sávja (IV.27. ábra, A) [76]. A lapokon elhelyezkedő és hidrogénhídkötéssel a felület Lewis-bázikus centrumaival kölcsönható hidroxilcsoportok (IV.27. ábra, B)

sávjának maximuma 3600 cm^{-1} feletti hullámszámoknál jelent meg. Ennek a sávnak az intenzitása is jelentősen nőtt reakcióelegy adszorpciója után (IV.23. ábra 2).

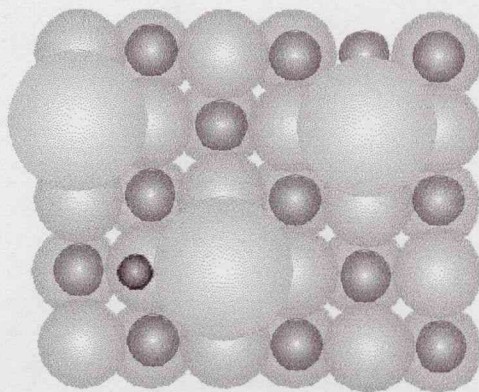
A keton felületi hidroxilcsoportokon történő adszorpcióját mutatja a 3570 cm^{-1} körüli hullámszámoknál megjelenő $\nu(\text{OH})$ sáv, amelynek maximuma a hidroxilcsoportoknak a keton oxocsoportjával való kölcsönhatása következtében (IV.27. ábra, C) tolódott alacsony hullámszámok felé.

Kloroformos kezelés hatására a felületen növelt savasságú hidroxilcsoportok keletkeznek (IV.27. ábra, E), amint a sáv maximumának helyzete mutatja ($3500\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ közötti), és mivel a reakcióelegy adszorpciójának hatására e sávok intenzitása jelentősen csökkent, valószínű, hogy elsősorban

ezek a hidroxilcsoportok vesznek részt a reakcióban a keton megkötésében. Ezáltal ezek a csoportok átalakulnak olyanokká, amelyek $\nu(\text{OH})$ sávja magasabb hullámszámoknál jelent meg ($3560\text{--}3570\text{ cm}^{-1}$ között, IV.27. D ábra). Mivel ennek a sávnak a növekedése egybeesik az 1708 cm^{-1} -nél található intenzív $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv megjelenésével, valószínű, hogy ezeken a felületi hidroxilcsoportokon kötődik a felülethez a gyengén adszorbeált keton. Ezek a centrumok a savas jellegű aktív helyei a kloroformos kezelést követő transzfer hidrogénezésnek.

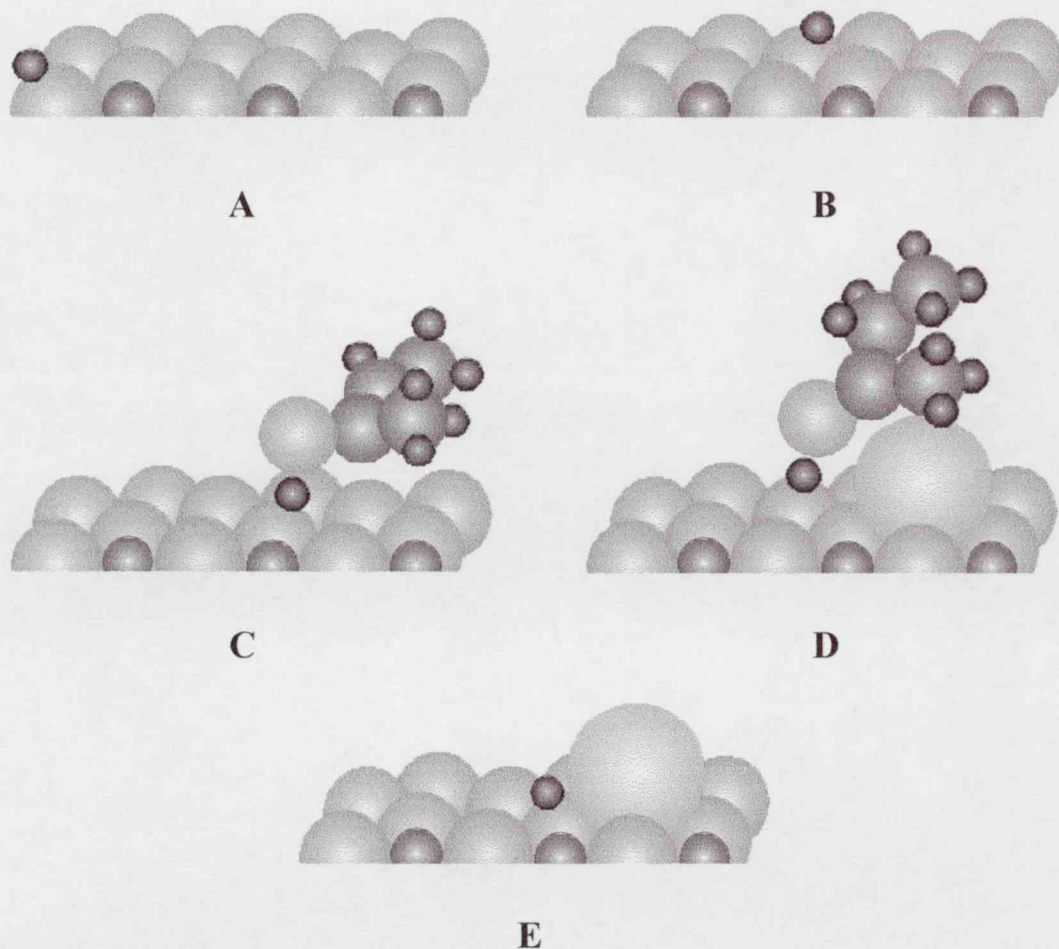


A



B

IV.26. ábra. Az előkezelt MgO felülete kloroformos kezelés előtt (A) és után (B)

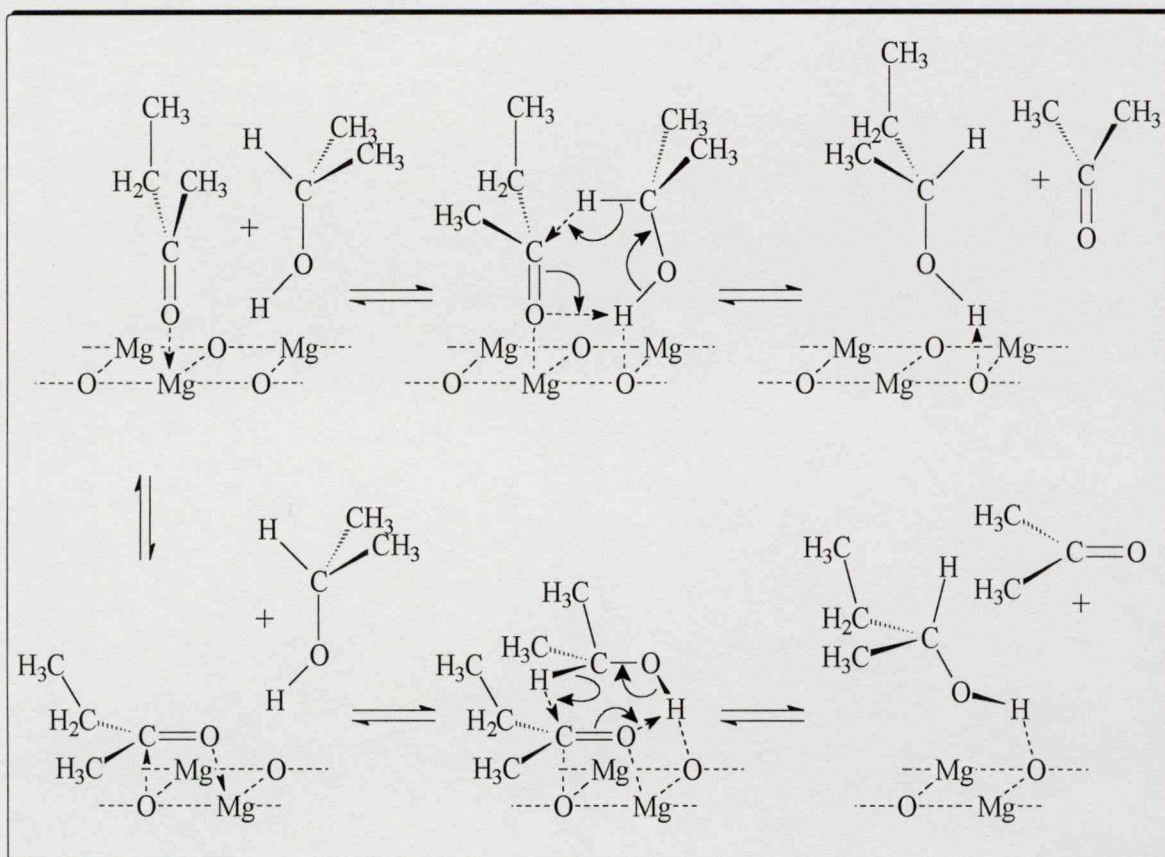


IV.27. ábra. Felületi OH-csoportok

Észrevételeinket és következtetéseinket összegezve, valamint figyelembe véve a transzfer hidrogénezés mechanizmusának bizonyos aspektusait megvilágító irodalomban közölt eredményeket, mint például a hidridanion átadás tényét igazoló kísérleteket [63,66], vagy a donor alkohol hidroxil protonjának megjelenését a keletkező alkohol hidroxilcsoportján [62], jutottunk az alábbi mechanizmus-elképzelésekre.

Az előkezelt MgO-felületen a reakció (IV.6. séma) első lépése nagy valószínűséggel a keton adszorpciója Lewis-savcentrumon vagy Lewis-sav- és Lewis-báziscentrumokból álló aktív helyeken (IV.4. séma, A). A keton megkötődhet

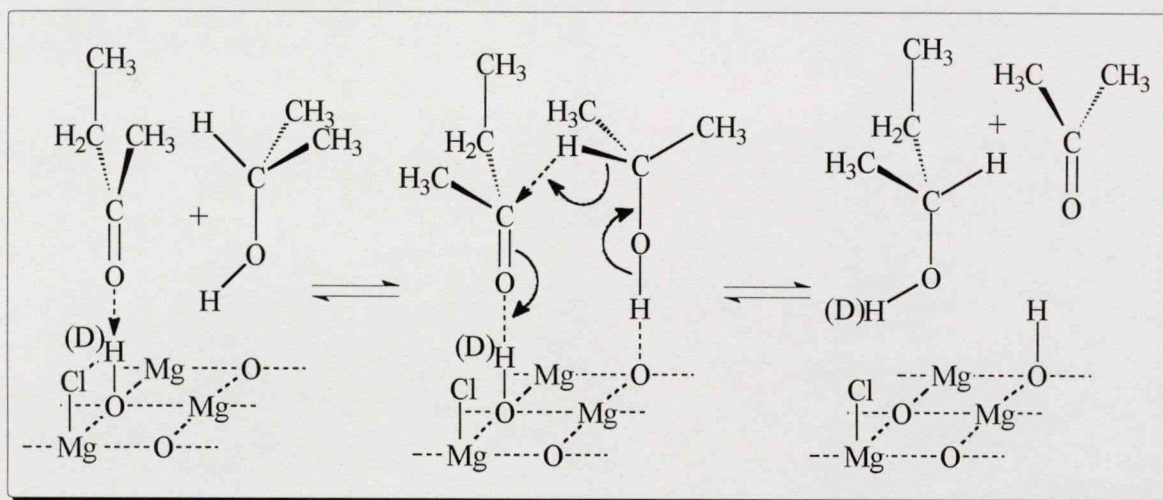
Brönsted-savcentrumokon is (IV.5. séma, **A**). Azonban ez utóbbi centrumok kis száma, illetve gyengébb savas jellege miatt ez csak kis mértékben játszódhat le, amíg a savasabb jellegű Lewis-savcentrumok rendelkezésre állnak. Ezt az ily módon adszorbeált keton IR sávja is mutatja. A Lewis-savcentrumokon adszorbeált keton könnyen átalakulhat a felületet mérgező, IV.4. sémán látható **B** és **C** termékekké. Az oxid fokozatos mérgeződése abból ered, hogy e felületen adszorbeált termékek megkötődése a Lewis-savcentrum melletti Lewis-báziscentrumokat is lefoglalja. Ezek hiányában az alkohol aktiválása nem történik meg, mivel az adszorbeált keton az asszociatív adszorpcióval kötött alkohollal kölcsönhatva vezet a reakció hirtagság átmeneti állapotához (IV.6. séma). A tény, hogy Lewis-savcentrum jelenléte nem szükséges a reakció lejátszódásához, a Lewis-báziscentrumokon koordinált alkohol részvételét mutatja. A két adszorbeált molekula között végbemegy a sebesség-meg-



IV.6. séma. 2-Butanon transzfer hidrogénezésének javasolt mechanizmusa MgO-on

határozó hidridanion átadás, majd a keletkező keton a felülettel való kölcsönhatás nélkül eltávolodik a felülettől, amit a keletkező alkohol deszorpciója követ.

Az előkezelést követő klórmétánokkal kezelt felületen (IV.26. **B** ábra) a reakcióút megváltozik (IV.7. séma). Lewis-savcentrumok részvétele a keton adszorpciójában nem valószínű, egyrészt e centrumok klorid anionokkal való részleges lefedése miatt, másrészt a kloroform bomlása során keletkező hidroxilcsoportok a szabadon maradt Lewis-savcentrumoknál nagyobb savassága miatt (IV.27. **E** ábra). Ebből következik, hogy a keton nagyrészt Brønsted-savcentrumokon adszorbeálódik (IV.5. séma, **A**), és a Lewis-báziscentrumokon megkötött alkohollal kölcsönhatva vezet a reakció átmeneti állapotához (IV.7. séma). Ezt bizonyítja a gyengén kötött ketonra jellemző $\nu(\text{C}=\text{O})$ sáv jelenléte, amely a IV.5. **B** sémán látható felületi termékhez rendelhető, amely a 2-propanollal kölcsönhatva kialakíthatja a reakció átmeneti állapotát, így tehát nem mérgezi az oxidfelületet. A hidridanion átadást követően a termék alkohol a protont a felületről viszi el a deszorpció során, amit a $\nu(\text{OD})$ sávok eltűnése mutatott. A 2-propanol acetonná történő egyidejű átalakulása során a felületi hidroxilcsoport újraképződését eredményezi.



IV.7. séma. A 2-Butanon transzfer hidrogénezésének mechanizmusa kloroformmal kezelt MgO-on

Megjegyzendő, hogy mind a folyadékfázisban végzett reakciók, mind az áttérés savasabb karakterű oxidokra, vagy aldehidek transzfer hidrogénezésére megváltoztathatja a lejátszódó melléreakciókat és más típusú, a reakciót gátló felületi termékek keletkezéséhez vezethet, amelyek más felületi centrumokon adszorbeálódnak. Vagyis a fenti mechanizmuselképzelés a MgO-on, vagy bázikus oxidokon gázfázisban végzett ketonok alkohol donorokkal végzett transzfer hidrogénezésére vonatkozik, és bármilyen általánosításuk további ellenőrzést igényel.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Tanulmányoztuk szekunder alkoholok előállítását ketonok oxid-katalizátorokon végzett transzfer hidrogénezésével 2-propanolt alkalmazva hidrogén donorként. A reakciókat gázfázisban, folyamatos átáramlásos rendszerben végeztük. Célunk e módszer mechanizmusának felderítése volt, figyelembe véve, hogy a szakirodalomban igen eltérő és gyakran ellentmondó elképzelések láttak napvilágot. A reakció lejátszódásának megismerése fontos támpontokat szolgáltatthat a módszer alkalmazhatóságának bővítésére.

Megállapítottuk, hogy MgO-on, az egyik leggyakrabban használt oxidon a redukálható telített keton, esetünkben 2-butanon konverziója időben fokozatosan csökkent. Amint méréseink során kiderült, a katalizátor mérgeződése jelentősen függ az előkezelés körülményeitől. Az előkezelés hőmérséklete, valamint az átáramló gázelegy összetétele befolyásolta mind a keton kezdeti konverzióját, mind az oxid-felület mérgeződésének sebességét. Optimálisnak bizonyult a MgO 2 órás előkezelése 673 K-en He-O₂ 1:1 arányú gázelegyben. Ebben az esetben a kezdeti konverzió elérte az egyensúlyi értéket, és a felület mérgeződése is viszonylag lassú volt. Megjegyzendő, az alacsonyabb hőmérsékleten előkezelt, azaz a kevésbé dehidratált oxiddal ugyan alacsonyabb kezdeti átalakulást értünk el, de az aktivitáscsökkenés lassúbbnak bizonyult. Ugyancsak jelentős hatása volt a katalizátor aktivitására és annak reakció közbeni csökkenésére a reakciókörülmények változtatása. A legkisebb csökkenés 523 K-en végzett reakció esetében volt látható. Az alkohol/keton molarány emelése is csökkentette a mérgeződés mértékét.

A mérgeződés okainak feltárása, valamint olyan módszernek a kidolgozása lett további kutatásaink célja, amely az aktivitáscsökkenést képes megakadályozni. A keton döntő szerepét a katalizátor mérgeződésében két kísérletsorozattal igazoltuk. Az egyikben a MgO-t a reakció előtt kezeltük külön-külön a két reaktánsal, a második sorozatban a keton áramlási sebességét változtattuk a donor

alkohol áramlási sebességének állandó értéken való tartása mellett. Telített alkil-metil-keetonok esetében a szénlánc hosszának növelése nem vezetett a katalizátor gyorsabb mérgeződéséhez, azonban izolált C=C-csoportot tartalmazó telítetlen keetonok transzfer hidrogénezése a katalizátor sokkal gyorsabb dezaktiválásához vezetett a megfelelő telített keetonhoz képest. α,β -Telítetlen keetonok reakciója során a katalizátor igen gyors mérgeződése mellett, szinte kizárólag az azonos szénatom-számú dién keletkezett, és csak igen kis szelektivitással kaptuk a megfelelő telítetlen alkoholt.

Más bázikus oxidokon (például ritkaföldfém-oxidokon) a 2-butanon transzfer hidrogénezése során a MgO-hoz képest gyorsabb aktivitáscsökkenést tapasztaltunk. Savas jellegű oxidok esetén a katalizátor mérgeződése mellett mellékreakciók kerültek előtérbe.

A reakciómechanizmus felderítését a katalizátor különböző típusú felületi centrumainak mérgeződésével, és e módosított oxidfelületeken végzett 2-butanon transzfer hidrogénezésével kísértük meg. A felület kezelése aminnal nem volt hatással a reakcióra, míg ecetsavanhidrid hatására a felület teljesen lemérgeződött.

Klórvegyületekkel való kezelés meglepő eredményhez vezetett, ezeken a mintákon a katalizátor aktivitáscsökkenése teljesen megszűnt. E különleges hatást számos klórszármazékkal sikerült elérni, olyan reakciókörülmények között is, amikor a 2-butanon konverziója kezelés nélkül gyorsan csökkent. A széntetraklorid és a kloroform hatása hasonlóan bizonyult, míg a 2-klór-2-metilpropánnal való kezelés a kezdeti alacsony konverzió után az előző klórszármazékokkal elért eredményekkel hasonlóakhoz vezetett. A vizsgált telítetlen keeton (5-hexén-2-on) esetében összehasonlított három klórmetán közül a kloroform bizonyult a leghatásosabbnak, ezt követte a diklórmetán, majd a széntetraklorid. Ez a sorrend megegyezett a felületen maradt klórmennyiség csökkenésének sorrendjével, amelyet impulzusrendszerben végzett mérésekből számoltunk ki. A kloroformmal kezelt katalizátor többnapos használat után is tartotta kezdeti aktivitását. A mérgezett katalizátor reakció közben is regenerálhatónak bizonyult, de a 15 óra használat után végzett kloroformos

kezelés hatására csak részlegesen nyerte vissza aktivitását, ez esetben a keton konverziója a kezdeti konverzió alatti értéken állandósult. A ritkaföldfém oxidok reakció előtti kezelése kloroformmal ugyancsak gátolta ezek felületének mérgeződését.

A kezelések során használt klórszármazékok MgO-on teljesen elbomlottak. Az átalakulás eredménye felületi kloridion és savas jellegű hidroxilcsoportok képződése, valamint a visszamaradt klórszármazékkal távozó szénmonoxid volt. A kloroformos kezelés után a felület savasságának növekedését metiloxirán átalakulásának megnövelt sebességével, illetve az átalakulás irányának eltolódásával bizonyítottuk. A kloroformos kezelés után új kristályos fázis megjelenését röntgendiffrakciós mérésekkel nem lehet kimutatni. Ez csak felületi átalakulásra utal. A felületi átalakulást transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek (kloroformos kezelés utáni kristályél erózió) is igazolták. A kloroform átalakulása során a kloridion a felület Lewis-savcentrumain kötődik meg, amint azt az alacsonyabb hőmérsékleten előkezelt és kevésbé dehidratált, tehát kevesebb felületi Lewis-savcentrumot tartalmazó felületen megkötődő kisebb klórmennyiség mutatta.

A reakcióelegy, a reaktánsok és a kloroform adszorpciója után képződő felületi termékeket infravörös spektroszkópiai mérésekkel azonosítottuk. A karbonilcsoport vegyértékrezgés-tartományban a reaktánsanyag adszorpciója után erősen kötött felületi termékekre jellemző sáv jelenlétét mutattuk ki, amely kloroformos kezeléssel részlegesen eltávolíthatónak bizonyult, és amelyet a felület mérgeződésért felelős felületi termékeknek tulajdonítottunk. A kloroformos kezelés után adszorbeált reaktánsanyag hatására az előbbi sáv helyett egy gyengén kötődött, hidrogénhidas kölcsönhatással adszorbeált felületi termék karbonilcsoportjának vegyértékrezgés sávját mutattuk ki. Ez igazolta a katalitikus mérések eredményeiből levont azon következtetéseket, amelyek arra utaltak, hogy a keton Brönsted-savas helyeken adszorbeálódhat a MgO felületén. Ennek megfelelően az előzőekben észlelt erősen adszorbeált felületi termékek Lewis-sav- és Lewis-báziscentrumon

képződnek, gátolva a transzfer hidrogénezéshez szükséges Lewis-báziscentrumokat a donor alkohol megkötésében és aktiválásában.

A felületi hidroxilcsoportokhoz tartozó vegyértékrezgési sávok intenzitásának és helyzetének változása a felületen a reakció közben és a kloroformos kezelés során kialakuló Brönsted-savcentrumok savasságának változását mutatta, igazolva ezek részvételét a reakcióban. A kloroformos kezelés növelt savasságú hidroxilcsoportok keletkezéséhez vezetett, és elsősorban ezek vettek részt a reakcióban, amely során kevésbé savas jellegű hidroxilcsoportok maradtak a felületen. A felületi hidroxilcsoportok részvételét a reakcióban deuterokloroform használatával is sikerült bizonyítanunk.

A katalitikus mérések eredményeiből, a katalizátor jellemzésekből, valamint az azonosított felületen adszorbeált termékekből új mechanizmus-elképzelést lehetett felállítani, magyarázatot adva a felület mérgeződésének okaira, valamint a klórmétánokkal való kezelés hatására is. Elképzelésünk szerint a transzfer hidrogénezés Lewis-sav- és Lewis-báziscentrumból álló aktív helyen játszódik le a MgO felületén, de a Lewis-savcentrumok helyettesíthetők Brönsted-savcentrumokkal is. Mivel a felületi Lewis-centrumok száma és sáverőssége meghaladja a Brönsted-savcentrumokét az előkezelt felületen, a transzfer hidrogénezés nagyrészt az előbbieken fog lejátszódni. A felület mérgeződéséért az ezeken az aktív helyeken erősen adszorbeált, felületi karboxilátokhoz hasonló, a ketonból képződő termékek a felelősek. A felület bázikus centrumainak blokkolása eredményezi ezen felületi termékek dezaktiváló hatását. A kloroformmal, vagy általában a klórszármazékokkal való felületi kezelés azért képes akadályozni a felület mérgeződését, mert ezek a vegyületek a felületen elbomolva kloridionokkal fedik le a Lewis-savcentrumokat ugyanakkor a Lewis báziscentrumok továbbra is elérhetőek maradnak a reaktánsok részére. A kloroformos kezelés során savas karakterű felületi hidroxilcsoportok is keletkeznek, amelyeken a transzfer hidrogénezés lejátszódhat. Így a kloroformmal kezelt felületen a transzfer hidrogénezés Brönsted-sav- és Lewis-báziscentrumokból álló aktív helyeken játszódik le.

VI. SUMMARY

We have studied the heterogeneous catalytic transfer hydrogenation of ketones over oxide catalysts using 2-propanol as hydrogen donor. This very convenient method of preparing secondary alcohols was carried out in the gas-phase in a continuous-flow system. Our aim was to reveal new aspects of the mechanism of this advantageous reduction method, having in sight that the conclusions of the various research groups are very different, sometimes even contradictory and confuse. Knowledge of the reaction pathway on the catalyst surface may provide important information to broaden the applicability of this method.

By using MgO as catalyst, one of the most often used oxide for this purpose, the conversion of the ketone, in our case 2-butanone, decreased monotonously by time. As our measurement revealed poisoning of the oxide surface was highly dependent on the pretreatment conditions of the catalyst, the pretreatment temperature and the composition of the gas stream during the pretreatment had effect on both the initial conversion of the ketone and the deactivation of the catalyst. A two-hour pretreatment of the MgO at 673 K in a He-O₂ 1:1 stream was found to be optimal. In this case the initial conversion of 2-butanone reached the equilibrium value and deactivation of the catalyst was relatively slow. Pretreatment at a lower temperature, when the surface was less dehydrated as was pointed out by the thermal analysis of the parent MgO, led to even slower deactivation, although provided lower initial conversion of the ketone. Significant changes in the initial conversion of the ketone and the deactivation rate of the MgO were induced by changes in the reaction conditions, too. The smallest activity decrease was observed when the reaction was carried out at 523 K. Increase in the 2-propanol/2-butanone molar ratio also led to slow deactivation.

As a consequence, our further goal was to find the causes of the deactivation of the surface and the elaboration of methods capable of preventing the catalyst

from poisoning. The decisive role of the ketone in catalyst deactivation was proved by two sets of experiments. In the first the oxide was exposed to a stream of one of the reactants before the reaction was started. In the second the liquid space velocity of the ketone was changed, while that of the donor alcohol was kept constant. Increasing the alkyl chain length of the starting alkyl methyl ketones did not lead to a faster poisoning of MgO, while introduction of unsaturation in the chain led to a much faster deactivation of the catalyst. The reaction of α,β -unsaturated ketones, beside the fast deactivation of the surface, provided almost exclusively the corresponding diene, the selectivities of the unsaturated alcohols being very low.

The use of other basic oxides, as well as oxides of weak acidic character, as catalysts in the transfer hydrogenation of 2-butanone, also led to deactivation of the surface during time-on-stream. The rare earth oxides were even faster deactivated than MgO. Strongly acidic oxides gave mostly side-products formed by dehydration of the donor alcohol.

Information about the mechanism of the reduction was obtained by selective poisoning the catalytic surface. Surface treatment with triethyl amine had little effect on the reaction, while acetic anhydride led to total deactivation of MgO.

Surprising results were obtained after treating the surface by organochlorine reagents. On these samples no deactivation could be observed during the studied time-on-stream. This interesting effect could be obtained by using several organochlorine derivatives and also by using reaction conditions at which the conversion of 2-butanone decreased very fast without this treatment. This effect was found to be similar when chloroform or carbon tetrachloride was used, while after treatment with 2-chloro-2-methylpropane the conversion of the ketone increased to a high and constant value only after an initial low value. Comparison of the effectiveness in preventing the poisoning of MgO in the reduction of the unsaturated ketone, 5-hexen-2-one, revealed that an initial treatment with chloroform led to the most stable catalyst, followed by the ones treated by dichloromethane and carbon tetrachloride. This order was in agreement with the order of the chlorine quantities

remained on the surface of MgO after reaction with the corresponding chloromethane. These quantities were determined by pulse experiments. The effectiveness of treatment with chloroform was also tested in experiments carried out one or several days and no deactivation was observed even after these long time-on-streams. The spent catalyst obtained by carrying out the reaction without previous treatment of MgO was found to be regenerable. However, doing the treatment with chloroform after 15 h use of the catalyst led only to a partial regeneration of the catalyst, the conversion of 2-butanone reached a value lower than the initial one. Treatment with chloroform of the rare earth oxides before the reaction had similar effect, preventing catalyst deactivation.

We demonstrated that the organochlorine reagents used in catalyst treatments were decomposed on the surface, the result of this decomposition was the formation of chloride ions bonded on the surface and the generation of surface hydroxyl groups having acidic character, while CO was desorbed from the surface. The increase in the acidity of the oxide surface after treatment with chloroform was demonstrated by the increased reaction rates and the modified product ratios obtained in the ring opening of methyl oxirane. The appearance of new crystalline phase was not detected in the XRD pattern of a sample exposed to prolonged treatment with chloroform, only the surface of the solid being affected by this treatment. The transformation of the surface could be detected by comparison of the TEM images of the MgO after pretreatment and after exposure to chloroform, on this latter sample the erosion of the crystal edges could be observed. During decomposition of chloroform the resulting chloride anion was bonded on surface Lewis acid sites. This was shown by the smaller chlorine quantity remained on the surface of MgO pretreated at a lower temperature, which was less dehydrated and, consequently, contained fewer Lewis acid surface sites.

Surface species formed after separate or simultaneous adsorption of the reactants or chloroform were identified by infrared spectroscopic studies. Adsorption of the reaction mixture led to a band in the carbonyl stretching

vibrations assigned to strongly bonded surface carbonyl groups. The intensity of this band decreased after adsorption of chloroform, indicating that the corresponding surface species could be partially removed from the surface. The species removed from the surface were responsible for the reversible, while those that were not removed for the irreversible deactivation of the catalyst. The adsorption of the reaction mixture on a sample previously treated by chloroform, instead of the aforementioned band resulted in the appearance of a band assigned to loosely bonded carbonyl species, held on the solid surface by hydrogen bonding. This kind of interaction with the surface was confirmed by the catalytic experiments, and pointed to the conclusion that the keton might be adsorbed on Broensted acid sites, too. Accordingly, the aforementioned strongly adsorbed surface species are formed on Lewis acid and Lewis base site pair, these species covered the Lewis base sites on which the transfer hydrogenation proceeds.

Changes in the intensity and the position of the stretching vibration of the surface hydroxyl groups showed us the modification of the acidity of these groups after treatment with chloroform and during the reaction. These changes proved the participation of these groups in the transfer hydrogenation. Treatment with chloroform resulted in the formation of hydroxyl groups of increased acidity, which participated preferentially in the reaction, during which they were transformed in less acidic sites. The participation of the surface hydroxyl groups was also confirmed by using deuteriochloroform.

Using the results of our catalytic experiments correlated with the characterization of the catalysts and the identified surface species formed on the surface we were able to elaborate a new mechanistic concept on the basic oxide catalyzed transfer hydrogenation of ketones, also giving plausible explanations on the causes of catalyst deactivation during time-on-stream and on the effect of treatment with chloroform. According to this concept the transfer hydrogenation is taking place on active sites formed from Lewis acid and Lewis base surface centers, however, the Lewis acid sites can be replaced by Broensted acid centers. As the

number and acidic strength of the Lewis acid sites surpasses those of the Brønsted acid sites on the pretreated oxide surface, the reaction will proceed on the former centers. Surface poisoning during the catalytic reaction is due to the strongly adsorbed carboxylate-like species formed on these active sites from the adsorbed ketone. These surface species deactivate the catalyst surface by blocking its surface basic sites. Treatment with chloroform or other organochlorine reagent was able to prevent catalyst deactivation, because by their decomposition on the surface they blocked the Lewis acid sites leaving the basic sites available for the reduction. Due to the formation of Brønsted acid sites of acidic character on the surface the catalytic transfer hydrogenation will proceed on these sites. In conclusion, on MgO surface treated with chloroform the reaction will proceed on active sites formed from Lewis base and Brønsted acid site pair.

VII. IRODALOMJEGYZÉK

1. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
2. Smith, G.V., Notheisz, F., „Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry“, Academic Press, New York, 1999.
3. Thomas, J.M., Zamarev, K.I., „Perspectives in Catalysis“, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 1992.
4. Bartók, M., Molnár, Á., „Heterogeneous Catalytic Hydrogenation“, in Patai, S., (Ed.), „The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, Supplement A3“, Wiley, New York, 1997, Chapter 16.
5. Augustine, R.L., „Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemists“, Marcel Dekker, New York, 1996.
6. Delgass, W.N., Haller, G.L., Kellerman, R., Lunsford, J.H., „Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis“, Academic Press, New York, 1979.
7. Thomas, J.M., Lambert, R.M., „Characterization of Catalysts“, John Wiley & Sons, Chichester, 1980.
8. Brown, H.C., Krishnamurthy, S., Tetrahedron, **35**, 567 (1979).
9. Wade, R.C., J. Mol. Catal., **18**, 273 (1983).
10. De Graauw, C.F., Peters, J.A., Van Bekkum, H., Huskens, J., Synthesis, 1007 (1994).
11. Sheldon, R.A., Van Bekkum, H., „Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis“, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
12. Braude, E.A., Linstead, R.P., J. Chem. Soc., 3544 (1954).
13. Braude, E.A., Linstead, R.P., Jackman, L.M., Mitchell, P.W.D., Wooldridge, K.R.H., Nature, **169**, 100 (1952).
14. Knoevenagel, E., Bergdolt, B., Chem. Ber., **36**, 2857 (1903).
15. Wieland, H., Chem. Ber., **45**, 484 (1912).
16. Pavlov, G.S., Zelinski, N.D., Chem. Ber., **66**, 1420 (1933).
17. Corson, B.B., Ipatieff, V.N., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1056 (1939).
18. Braude, E.A., Jackman, L.M., Linstead, R.P., J. Chem. Soc., 3548 (1954).



19. Braude, E.A., Jackman, L.M., Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.*, 3564 (1954).
20. Braude, E.A., Brook, A.G., Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.*, 3569 (1954).
21. Braude, E.A., Brook, A.G., Linstead, R.P., *J. Chem. Soc.*, 3574 (1954).
22. Braude, E.A., Linstead, R.P., Mitchell, P.W.D., *J. Chem. Soc.*, 3578 (1954).
23. Braude, E.A., Linstead, R.P., Wooldridge, K.R.H., *J. Chem. Soc.*, 3586 (1954).
24. Braude, E.A., Linstead, R.P., Mitchell, P.W.D., Wooldridge, K.R.H., *J. Chem. Soc.*, 3595 (1954).
25. Bailar Jr., J.C., Itatani, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1592 (1967).
26. Trocha-Grimshaw, J., Henbest, H.B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 544 (1967).
27. Brieger, G., Nestricks, T., *Chem. Rev.*, **74**, 567 (1974).
28. Johnstone, R.A.W., Wilby, A.H., Entwistle, I.D., *Chem. Rev.*, **85**, 129 (1985).
29. Wang, G.-Z., Bäckvall, J.-E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 980 (1992).
30. Jiang, H., Qiao, Q.D., Gong, H., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 193 (1998).
31. Mizushima, E., Yamaguchi, M., Yamagishi, T., *J. Mol. Catal. A*, **148**, 69 (1999).
32. Zassinovich, G., Mestroni, G., Gladiali, S., *Chem. Rev.*, **92**, 1051 (1992).
33. Leitner, W., Brown, J.M., Brunner, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 152 (1993).
34. Gamez, P., Dunjic, B., Lemaire, M., *J. Org. Chem.*, **61**, 5196 (1996).
35. Noyori, R., Hashiguchi, S., *Acc. Chem. Res.*, **30**, 97 (1997).
36. De Bellefon, C., Tanchoux, N., *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 3677 (1998).
37. Fache, F., Schulz, E., Tommasino, M.L., Lemaire, M., *Chem. Rev.*, **100**, 2159 (2000).
38. Kahlen, W., Wagner, H.H., Hölderich, W.F., *Catal. Lett.*, **54**, 85 (1998).
39. Breysse, E., Pinel, C., Lemaire, M., *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 897 (1998).
40. Ayyanger, N.R., Lugade, A.G., Nikrad, P.V., Sharma, V.K., *Synthesis*, 640 (1981).
41. Henbest, H.B., Zurgiyah, A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 604 (1974).
42. Blum, J., *J. Mol. Catal.*, **3**, 33 (1977).
43. Dobrovolná, Z., Červený, L., *Chem. Listy*, **90**, 93 (1996).
44. Chiu, W.H., Wolff, M.E., *Steroids*, **34**, 361 (1979).
45. Ballard, S.A., Finch, H.D., Winkler, D.E., *Advances in Catalysis*, **IX**, 754 (1957).
46. Turkevich, J., Smith, R.K., *J. Phys. Chem.*, **16**, 466 (1948).
47. Nickels, Y.E., Corson, B.B., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1685 (1951).
48. Quattlebaum, W.M., Toussaint, W.J., Dunn, J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 593 (1947).

49. Jones, H.E., Stahly, E.E., Corson, B.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1822 (1949).
50. Ipatiev, V.N., *J. Pract. Chem.*, **2**, 67 (1903).
51. Ostromisslensky, I.M., *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, **47**, 1472 (1915).
52. Hruby, V.J., *Proc. N. Dak. Acad. Sci.*, **16**, 12 (1962).
53. Mekhtiev, S.D., Narimanbekov, O.A., *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR*, **20**, 33 (1964).
54. Schächtler, Y., Pines, H., *J. Catal.*, **11**, 147 (1968).
55. Ramana, D.V., Pillai, C.N., *Can. J. Chem.*, **47**, 3705 (1969).
56. Ramana, D.V., Pillai, C.N., *Ind. J. Chem.*, **8**, 1106 (1970).
57. Shabtai, J., Klemm, L.H., Taylor, D.R., *J. Org. Chem.*, **33**, 1489 (1968).
58. Klemm, L.H., Shabtai, J., Klopfenstein, C.E., *J. Org. Chem.*, **35**, 1069 (1970).
59. Shabtai, J., Klemm, L.H., Taylor, D.R., *J. Org. Chem.*, **35**, 1075 (1970).
60. Klemm, L.H., Taylor, D.R., *J. Org. Chem.*, **35**, 3216 (1970).
61. Freidlin, L.H., Sarf, V.Z., German, E.N., Vorobieva, N.K., Sierbakova, S.I., *Izv. Acad. Nauk SSSR*, 2130 (1970).
62. Sarf, V.Z., Freidlin, L.H., German, E.N., Vorobieva, N.K., *Izv. Acad. Nauk SSSR*, 1878 (1970).
63. Patterson, W.R., Burwell Jr., R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 833 (1971).
64. Niiyama, H., Echigoya, E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 938 (1972).
65. Okamoto, Y., Imanaka, T., Teranishi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3207 (1972).
66. Kibby, C.L., Hall, W.K., *J. Catal.*, **31**, 65 (1973).
67. Takezawa, N., Kobayashi, H., *Chem. Lett.*, 123 (1977).
68. Takezawa, N., Kobayashi, H., *J. Catal.*, **73**, 120 (1982).
69. Venkatasubramanian, N., Ramana, D.V., Pillai, C.N., *J. Catal.*, **51**, 40 (1978).
70. Minacsev, H.M., Atalian, O.K., Markov, M.A., *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2737 (1978).
71. Posner, G.H., Runquist, A.W., Chapdelaine, M.J., *J. Org. Chem.*, **42**, 1202 (1977).
72. Shibagaki, M., Takahashi, K., Matsushita, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3283 (1988).
73. Shabtai, J., Lazar, R., Biron, E., *J. Mol. Catal.*, **27**, 35 (1984).
74. Kijęński, J., Malinowski, S., *J. Chem. Soc., Faraday I.*, **74**, 250 (1978).
75. Kijęński, J., Gliński, M., Peptoński, R., *J. Mol. Catal.*, **25**, 227 (1984).
76. Kijęński, J., Gliński, M., Reinhercs, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **41**, 231 (1989).

77. Kijeński, J., Gliński, M., Wiśniewski, R., Murghani, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **59**, 169 (1991).
78. Kijeński, J., Gliński, M., Czarnecki, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1695 (1991).
79. Kijeński, J., Gliński, M., Czarnecki, J., Derlacka, R., Jarzyna, V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 631 (1993).
80. Gliński, M., Kijeński, J., Rusczyński, J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 1 (1995).
81. Kijeński, J., Gliński, M., Aguilar Quiroz, C.W., *Appl. Catal. A*, **150**, 77 (1997).
82. Gliński, M., Gadomska, A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 121 (1998).
83. Gliński, M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **72**, 133 (2001).
84. Kaspar, J., Trovarelli, A., Zamoner, F., Farnetti, E., Graziani, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **59**, 253 (1991).
85. Ivanov, V.A., Bachelier, J., Audry, F., Lavalley, J.C., *J. Mol. Catal.*, **91**, 45 (1994).
86. Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *J. Catal.*, **161**, 829 (1996).
87. Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **65**, 25 (1998).
88. Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *Catal. Lett.*, **50**, 173 (1998).
89. Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *Appl. Catal. A*, **172**, 31 (1998).
90. Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., *J. Mol. Catal. A*, **171**, 153 (2001).
91. Aramendía, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., *Appl. Catal. A*, **206**, 95 (2001).
92. Kumbhar, P.S., Valente, J.S., Lopez, J., Figueras, F., *Chem. Commun.*, **5**, 535 (1998).
93. Raja, T., Jyothi, T.M., Sreekumar, K., Talawar, M.B., Santhanalakshmi, J., Rao, B.S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2117 (1999).
94. Jyothi, T.M., Raja, T., Rao, B.S., *J. Mol. Catal. A*, **168**, 187 (2001).
95. Kwon, T., Pinnavaia, T.J., *J. Mol. Catal.*, **74**, 23 (1992).
96. Creighton, E.J., Ganeshie, S.D., Downing, R.S., Van Bekkum, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1859 (1995).

97. Creighton, E.J., Ganeshie, S.D., Downing, R.S., Van Bekkum, H., *J. Mol. Catal. A*, **115**, 457 (1997).
98. Creighton, E.J., Downing, R.S., *J. Mol. Catal. A*, **134**, 47 (1998).
99. Dolmazon, D., Aldea, R., Alper, H., *J. Mol. Catal. A*, **136**, 147 (1998).
100. Meerwein, H., Schmidt, R., *Liebigs Ann. Chem.*, **444**, 221 (1925).
101. Verley, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **37**, 537 (1925).
102. Ponndorf, W., *Angew. Chem.*, **39**, 138 (1926).
103. Oppenauer, R.V., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **56**, 137 (1937).
104. Woodward, R.B., Wendler, N.L., Brutschy, F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1425 (1945).
105. Williams, E.D., Krieger, K.A., Day, A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2404 (1953).
106. Meerwein, H., Bock, B., Kirschnick, B., Lenz, W., Migge, A., *J. Pract. Chem.*, **147**, 211 (1936).
107. Jackman, L.M., Macbeth, A.K., *J. Chem. Soc.*, 3252 (1952).
108. Doering, W. von E., Aschner, T.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 393 (1953).
109. Yager, B.J., Hancock, C.K., *J. Org. Chem.*, **30**, 1174 (1965).
110. Shiner Jr., V.J., Whittaker, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2337 (1963).
111. Shiner Jr., V.J., Whittaker, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 394 (1969).
112. Bett, J.A.S., Christner, L.G., Hall W.K., *J. Catal.*, **13**, 322 (1969).
113. Greenler, R.S., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2094 (1962).
114. Kagel, R.O., *J. Phys. Chem.*, **71**, 844 (1967).
115. Arai, H., Saito, Y., Yoneda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 731 (1967).
116. Greenler, R.S., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1638 (1968).
117. Ueno, A., Onishi, T., Tamaru, K., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3585 (1971).
118. Takezawa, N., Kobayashi, H., *J. Catal.*, **28**, 335 (1973).
119. Miyata, H., Toda, Y., Kubokawa, Y., *J. Catal.*, **32**, 155 (1974).
120. Miyata, H., Wakamiya, M., Kubokawa, Y., *J. Catal.*, **34**, 117 (1974).
121. Taillandier, M., Tochon, J., Taillandier, E., *J. Mol. Struct.*, **10**, 471 (1971).
122. Gallas, J.P., Binet, C., *Adv. Mol. Rel. Inter. Proc.*, **24**, 207 (1982).
123. Conant, J.B., Tuttle, N., *Org. Syntheses, Col. Vol. I*, 199 (1946).
124. Conant, J.B., Tuttle, N., *Org. Syntheses, Col. Vol. I*, 345 (1946).
125. Parks, G.S., Barton, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 24 (1928).

126. Kretschmer, C.B., Wiebe, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1276 (1952).
127. Brown, I., Fock, W., Smith, F., *Aust. J. Chem.*, **9**, 364 (1956).
128. Mayberry, M.G., Aston, J.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2683 (1934).
129. Stross, F.H., Monger, J.M., Finch, H. de V., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1627 (1947).
130. Van Krevelen, D.W., Chermin, H.A.G., *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 66 (1951).
131. Török, B., Molnár, Á., Borszék, K., Tóth-Kádár, E., Bakonyi, I., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 179 (1993).
132. Resofszki, G., Gáti, Gy., Halász, I., *Appl. Catal.*, **19**, 241 (1985).
133. Gáti, Gy., Resofszki, G., *J. Mol. Catal.*, **51**, 295 (1989).
134. Ahmed, S., Moffat, J.B., *Catal. Lett.*, **2**, 309 (1989).
135. Burch, R., Chalker, S., Hibble, S.J., *Appl. Catal. A*, **96**, 289 (1993).
136. Sugiyama, S., Matsumura, Y., Moffat, J.B., *J. Catal.*, **139**, 338 (1993).
137. Sugiyama, S., Satomi, K., Shigemoto, N., Hayashi, H., Moffat, J.B., *Catal. Lett.*, **25**, 201 (1994).
138. Sugiyama, S., Matsumoto, H., Hayashi, H., Moffat, J.B., *Appl. Catal. B*, **20**, 57 (1999).
139. Hutchings, G.J., King, F., Okoye, I.P., Rochester, C.H., *Catal. Lett.*, **23**, 127 (1994).
140. Duński, H., Jóźwiak, W.K., Sugier, H., *J. Catal.*, **146**, 166 (1994).
141. Hattori, H., *Chem. Rev.*, **95**, 537 (1995).
142. Lauron-Pernot, H., Luck, F., Popa, J.M., *Appl. Catal.*, **78**, 213 (1991).
143. Lahousse, C., Bachelier, J., Lavalley, J.-C., Lauron-Pernot, H., Le Govic, A.-M., *J. Mol. Catal.*, **87**, 329 (1994).
144. Aramendía, M.A., Borau, V., García, I.M., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *Appl. Catal. A*, **184**, 115 (1999).
145. Fouad, N.E., Thomasson, P., Knözinger, H., *Appl. Catal. A*, **194-195**, 213 (2000).
146. Molnár, Á., Bucsi, I., Bartók, M., Resofszki, G., Gáti, Gy., *J. Catal.*, **129**, 303 (1991).
147. Huber, S., Knözinger, H., *J. Mol. Catal. A*, **141**, 117 (1999).
148. Boudart, M., Delbouille, A., Derouane, E.G., Indovina, V., Walters, A.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6622 (1972).
149. Cordischi, D., Indovina, V., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **72**, 2341 (1976).
150. Klabunde, K.J., Matsushashi, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1111 (1987).
151. Pacchioni, G., Ferrari, A.M., *Catal. Today*, **50**, 533 (1999).

- 152. Matsumura, Y., Kanai, H., Moffat, J.B., *J. Mol. Catal. A*, **135**, 317 (1998).
- 153. Jug, K., Geudtner, G., *J. Mol. Catal. A*, **119**, 143 (1997).
- 154. Martin, C., Martin, I., Rives, V., *J. Mol. Catal.*, **73**, 51 (1992).
- 155. Turek, A.M., Wachs, I.E., DeCanio, E., *J. Phys. Chem.*, **96**, 5000 (1992).
- 156. Davidov, A.A., Sepotko, M.L., Budneva, A.A., *Kinet. Catal.*, **35**, 299 (1994).
- 157. Seubold, Jr., F.H., *J. Org. Chem.*, **21**, 156 (1956).
- 158. Kanno, T., Kobayashi, M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 275 (1996).
- 159. Xie, J., Huang, M., Kaliaguine, S., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **58**, 217 (1996).

VIII. PUBLIKÁCIÓK**VIII.1. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ PUBLIKÁCIÓK****Közlemények:**

1. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Vapour-phase Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation of Alkyl Methyl Ketones on MgO: Prevention of the Deactivation of MgO in the Presence of Carbon Tetrachloride
Appl. Catal. A: General, **169**, 261 (1998). IF: 1,578
2. **Bartók, M., Szöllösi, Gy., and Apjok, J.,**
Mechanism of Hydrogenolysis and Isomerization of Oxacycloalkanes, XVI. Transformation of Tetrahydrofuran on Platinum Catalysts
React. Kinet. Catal. Lett., **64**, 21 (1998). IF: 0,557
3. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Catalytic Transfer Hydrogenation of 2-Butanone on MgO. New Active Surface Sites Generated by Treatment with Chloroform
Catal. Lett., **59**, 179 (1999). IF: 1,762
4. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Role of Basic and Acidic Centers of MgO and Modified MgO in Catalytic Transfer Hydrogenation of Ketones Studied by Infrared Spectroscopy
J. Mol. Struct., **482-483**, 13 (1999). IF: 0,849
5. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Hydrogenation of Unsaturated Ketones: Selective Catalytic Transfer Hydrogenation of 5-Hexen-2-one over MgO
J. Mol. Catal. A: Chemical, **148**, 265 (1999). IF: 1,659
6. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Catalytic Transfer Hydrogenation of 2-Butanone over Oxide Catalysts
React. Kinet. Catal. Lett., **68**, 197 (1999). IF: 0,557

Előadások:

1. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Effect of MgO Modification on Catalytic Transfer Hydrogenation of Ketones
4th Pannonian International Symposium on Catalysis,
P56, Smolenice (Szlovákia), 1998.
2. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Role of Basic and Acidic Centers of MgO and Modified MgO in Catalytic Transfer
Hydrogenation of Ketones Studied by Infrared Spectroscopy
XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy,
P E49, Prága (Cseh Köztársaság), 1998.
3. **Szöllösi, Gy.,**
Ketonok gázfázisú transzfer hidrogénezése oxidkatalizátorokon.
MTA Katalízis Munkabizottság, Magyar Katalízis Napok '99,
Szeged, 1999.
4. **Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Catalytic Transfer Hydrogenation over Basic Oxides
5th Pannonian International Symposium on Catalysis,
O16, Kazimierz Dolny nad Wisla (Lengyelország), 2000.

VIII.2. AZ ÉRTEKEZÉS ANYAGÁHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK**Közlemények:**

1. **Szöllösi, Gy., Mastalir, Á., Molnár, Á., and Bartók, M.,**
Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones on Metal Catalysts
React. Kinet. Catal. Lett., **57**, 29 (1996). IF: 0,557

2. **Török, B., Szöllösi, Gy., Rózsa-Tarjáni, M., and Bartók, M.,**
Preparation, Characterization and Application of K-10 Montmorillonite Modified
with Chiral Ammonium Halides
Mol. Cryst. Liquid Cryst., **311**, 289 (1998). IF: 0,885

3. **Szöllösi, Gy., Török, B., and Bartók, M.,**
Monitoring of Optical Isomers of Chiral Alcohols and Derivatives by Chiral Gas
Chromatography. Effect of Derivatization on the Enantiodifferentiation
Chromatographia, **48**, 81, (1998). IF: 1,619

4. **Szöllösi, Gy., Török, B., Szakonyi, G., Kun, I., and Bartók, M.,**
Ultrasonics as Activity and Selectivity Improving Factor in the Hydrogenation of
Cinnamaldehyde over Pt/SiO₂ Catalyst
Appl. Catal. A: General, **172**, 225 (1998). IF: 1,578

5. **Szöllösi, Gy., Török, B., Baranyi, L., and Bartók, M.,**
Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol over
Pt/K-10 Catalyst
J. Catal., **179**, 619 (1998). IF: 3,030

6. **Bartók, M., Szöllösi, Gy., Mastalir, Á., and Dékány, I.,**
Hydrogenation Reactions on Heterogenized Wilkinson Complex
J. Mol. Catal. A: Chemical, **139**, 227 (1999). IF: 1,659

7. Török, B., Szöllösi, Gy., Balázsik, K., Felföldi, K., Kun, I., and Bartók, M.,
Ultrasonics in Heterogeneous Metal Catalysis. Sonochemical Chemo- and Enantioselective Hydrogenations over Supported Platinum Catalysts
Ultrasonics Sonochemistry, **6**, 97 (1999). IF: 0,947

8. Török, B., Balázsik, K., Szöllösi, Gy., Felföldi, K., and Bartók, M.,
Ultrasonics in Asymmetric Synthesis. Sonochemical Enantioselective Hydrogenation of Prochiral C=O Groups over Platinum Catalysts
Chirality, **11**, 470 (1999). IF: 1,603

9. Bartók, M., Felföldi, K., Szöllösi, Gy., and Bartók, T.,
Rigid Cinchona Conformers in Enantioselective Catalytic Reactions; New Cinchona-Modified Platinum Catalysts in the Orito Reaction
Catal. Lett., **61**, 1 (1999). IF: 1,762

10. Bartók, M., Bartók, T., Szöllösi, Gy., and Felföldi, K.,
Electrospray Ionization Mass Spectrometry in Heterogeneous Catalyzed Organic Reactions; Unknown Compounds in the Pyruvate Hydrogenation
Catal. Lett., **61**, 57 (1999). IF: 1,762

11. Szöllösi, Gy., Kun, I., Török, B., and Bartók, M.,
Chemoselective Hydrogenation of C=O Group in Unsaturated Aldehydes over Clay-Supported Platinum Catalysts
Stud. Surf. Sci. Catal., **125**, 539 (1999). IF: 0,513

12. Török, B., Balázsik, K., Kun, I., Szöllösi, Gy., Szakonyi, G., and Bartók, M.,
Homogeneous and Heterogeneous Asymmetric Reactions. Part 13.
Clay-Supported Noble Metal Catalysts in Enantioselective Hydrogenations
Stud. Surf. Sci. Catal., **125**, 515 (1999). IF: 0,513

13. Bartók, M., Felföldi, K., Szöllösi, Gy., and Bartók, T.,
Heterogeneous Asymmetric Reactions, 14. Epicinchona Alkaloids in the Enantioselective Hydrogenation of Ethyl Pyruvate over Pt/Alumina: What Determines the Sense of Enantioselection?
React. Kinet. Catal. Lett., **68**, 371 (1999). IF: 0,557

14. **Szöllösi, Gy., Kun, I., Török, B., and Bartók, M.,**
Ultrasonics in Chemoselective Heterogeneous Metal Catalysis. Sonochemical Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds over Platinum Catalysts
Ultrasonics Sonochemistry, **7**, 173 (2000). IF: 0,947
15. **Török, B., Balázsik, K., Török, M., Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Asymmetric Sonochemical Reactions. Enantioselective Hydrogenation of α -Ketoesters over Platinum Catalysts
Ultrasonics Sonochemistry, **7**, 151 (2000). IF: 0,947
16. **Bartók, M., Szabó, P.T., Bartók, T., and Szöllösi, Gy.,**
Identification of Ethyl Pyruvate and Dihydrocinchonidine Adducts by ESI-MS and ESI-MS-MS Methods
Rapid Commun. Mass Spectrometry, **14**, 509 (2000). IF: 2,184
17. **Bartók, T., Szöllösi, Gy., Bartók, M., and Thiel, J.,**
Electron Ionization and Electrospray Ionization Mass Spectra of Cinchona Alkaloids I.
J. Mass Spectrometry, **35**, 711 (2000). IF: 2,638
18. **Mastalir, Á., Király, Z., Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,**
Preparation of Organophilic Pd-Montmorillonite, An Efficient Catalyst in Alkyne Semihydrogenation
J. Catal., **194**, 146 (2000). IF: 3,030
19. **Szöllösi, Gy., Felföldi, K., Bartók, T., and Bartók, M.,**
Heterogeneous Asymmetric Reactions, 22. β -Isocinchona Alkaloids in Enantioselective Hydrogenations
React. Kinet. Catal. Lett., **71**, 99 (2000). IF: 0,557
20. **Bartók, T., Felföldi, K., Szöllösi, Gy., Bartók, M., Thiel, J., and Dega-Szafran, Z.,**
Mass Spectra of Iso-cinchona- and Halogenated Cinchona Alkaloids
Eur. J. Mass Spectrometry, **6**, 347 (2000). IF: -

21. Bartók, M., Szabó, P.T., Bartók, T., Szöllösi, Gy., and Balázsik, K.,
Identification of New Types of Aluminium Compounds by Electrospray Ionization
Mass Spectrometry: Oxonium Cations
Rapid Commun. Mass Spectrometry, **15**, 65 (2001). IF: 2,184
22. Kun, I., Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,
Crotonaldehyde Hydrogenation over Clay-Supported Platinum Catalysts
J. Mol. Catal. A: Chemical, **169**, 235 (2001). IF: 1,659
23. Mastalir, Á., Király, Z., Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,
Stereoselective Hydrogenation of 1-Phenyl-1-pentyne over Low-loaded
Pd-Montmorillonite Catalysts
Appl. Catal. A: General, **213**, 133 (2001). IF: 1,578
24. Szöllösi, Gy., Somlai, Cs., Szabó, P.T., and Bartók, M.,
Heterogeneous Asymmetric Reactions Part 21. Amino Acid Derived Modifiers in
the Enantioselective Hydrogenation of Ethyl Pyruvate over Supported Platinum
Catalyst
J. Mol. Catal. A: Chemical, **170**, 165 (2001). IF: 1,659
25. Szöllösi, Gy., Kun, I., Mastalir, Á., Bartók, M., and Dékány, I.,
Preparation, Characterization and Application of Platinum Catalysts Immobilized
on Clays
Solid State Ionics, **141-143**, 273 (2001). IF: 1,529
26. Szöllösi, Gy., Mastalir, Á., and Bartók, M.,
Effect of Ion Exchange by an Organic Cation on Platinum Immobilization on Clays
React. Kinet. Catal. Lett., **74**, 241 (2001). IF: 0,557
27. Bartók, M., Balázsik, K., Szöllösi, Gy., and Bartók, T.,
Solvent and Support Effects in the Case of Acetic Acid and Alumina: Oxonium
Cations in Asymmetric Hydrogenation of Ethyl Pyruvate over Dihydrocinchonidine
Modified Platinum
Catal. Commun., **2**, 269 (2001). IF: -

28. Szöllösi, Gy., Kun, I., and Bartók, M.,
Heterogeneous Asymmetric Reactions. Part 24. Heterogeneous Catalytic
Enantioselective Hydrogenation of the C=N Group Over Cinchona Alkaloid
Modified Palladium Catalyst
Chirality, **13**, 619 (2001). IF: 1,603
29. Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,
Enantioselective Michael Addition Catalyzed by Cinchona Alkaloids
Chirality, **13**, 614 (2001). IF: 1,603

Előadások:

1. Török, B., Szöllösi, Gy., Rózsa-Tarjáni, M., and Bartók, M.,
Preparation, Characterization and Application of K-10 Montmorillonite Modified
with Chiral Ammonium⁺X(X=Cl, Br) Salts
9th International Symposium on Intercalation Compounds,
Bordeaux-Arcachon (Franciaország), 1997.
2. Szöllösi, Gy., Bartók, M.,
 α,β -Telítetlen oxovegyületek hidrogénezése módosított Pt/SiO₂ katalizátorokon
Magyar Kémikusok Egyesülete, Vegyészkonferencia,
P95, Siófok, 1997.
3. Kozma, B., Wojnárovits, L., Szöllösi, Gy., Bartók, M.,
Szupravezető típusú YBaCuO oxidok az organikus katalízisben
Magyar Kémikusok Egyesülete, Vegyészkonferencia,
P108, Siófok, 1997.
4. Szöllösi, Gy., Török, B., and Bartók, M.,
Monitoring of Optical Isomers of Chiral Alcohols and Derivatives by Chiral
Gas Chromatography. Effect of Derivatization on the Enantiodifferentiation
Balaton Symposium '97 on High-Performance Separation Methods,
P141, Siófok, 1997.

5. Szöllösi, Gy., Török, B., Felföldi, K., Balázsik, K., Szakonyi, G., and Bartók, M.,
Ultrasonic in Heterogeneous Metal Catalysis. Sonochemical Chemo- and Enantioselective Hydrogenations over Platinum Catalysts
6th Meeting of the European Society of Sonochemistry,
p. 70, Rostock-Warnemünde (Németország), 1998.

6. Kun, I., Szöllösi, Gy., Török, B., and Bartók, M.,
Sonochemical Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pt/SiO₂ Catalysts
4th Pannonian International Symposium on Catalysis,
P39, Smolenice (Szlovákia), 1998.

7. Szöllösi, Gy., Török, B., Felföldi, K., Szőri, K., and Bartók, M.,
Application of Nonchiral Derivatization in the Separation of Optical Isomers of Asymmetric Hydroxy Compounds by Chiral Gas Chromatography
ACE'98 International Symposium on Advances in Chromatography, Electrophoresis and Related Separation Methods,
Szeged, 1998.

8. Balázsik, K., Török, B., Szöllösi, Gy., Szakonyi, G., and Bartók, M.,
New Chirally Modified Clays in Enantioselective Heterogeneous Catalysis. Preparation and Application of Montmorillonite Supported Chiral Noble Metal Catalysts
9th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis,
P82, Southampton (Anglia), 1998.

9. Török, B., Balázsik, K., Szöllösi, Gy., Felföldi, K., and Bartók, M.,
Ultrasonics in Asymmetric Synthesis. Sonochemical Enantioselective Hydrogenation of Prochiral C=O Groups over Platinum Catalysts
10th International Symposium on Chiral Discrimination,
L-42, Bécs (Ausztria), 1998.

10. Török, B., Balázsik, K., Török, M., Szöllösi, Gy., Bartók, M., Studer, M., and Neto, S.,
Asymmetric Sonochemical Reactions. Enantioselective Hydrogenation of α -Ketoesters over Platinum Catalysts
2nd Conference in Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing,
Toulouse (Franciaország), 1999.

11. **Szöllösi, Gy.,** Kun, I., Török, B., and Bartók, M.,
Ultrasonics in Chemoselective Heterogeneous Metal Catalysis. Sonochemical Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds over Platinum Catalysts
2nd Conference in Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing,
Toulouse (Franciaország), 1999.
12. Török, B., Balázsik, K., Kun, I., **Szöllösi, Gy.,** Szakonyi, G., and Bartók, M.,
Homogeneous and Heterogeneous Asymmetric Reactions. Part 13. Clay-Supported Noble Metal Catalysts in Enantioselective Hydrogenations
1st International FEZA Conference,
O17, Eger, 1999.
13. **Szöllösi, Gy.,** Kun, I., Török, B., and Bartók, M.,
Chemoselective Hydrogenation of the C=O Group in Unsaturated Aldehydes over Supported Platinum Catalysts
1st International FEZA Conference,
P38, Eger, 1999.
14. Mastalir, Á., Walter, J., **Szöllösi, Gy.,** Notheisz, F., and Bartók, M.,
Palladium Nanoparticles Encapsulated in Graphite as Shape Selective Catalysts
5th Pannonian International Symposium on Catalysis,
P35, Kazimierz Dolny nad Wisla (Lengyelország), 2000.
15. Weisz, B., **Szöllösi, Gy.,** Mastalir, Á., Király, Z., Bartók, M., and Dékány, I.,
Clay-Supported Noble Metal Catalysts, Preparation and Application
5th Pannonian International Symposium on Catalysis,
P36, Kazimierz Dolny nad Wisla (Lengyelország), 2000.
16. **Szöllösi, Gy.,** Kun, I., Mastalir, Á., Bartók, M., and Dékány, I.,
Preparation, Characterization and Application of Platinum Catalysts Immobilized on Clays
XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids,
O49, Budapest, 2000.
17. **Szöllösi, Gy.,** and Bartók, M.,
New Insight in the Enantioselective Michael Addition Catalyzed by Chiral Organic Bases
ISCD 12 Chirality 2000, The International Symposium on Chirality,
C-44, Chamonix Mont-Blanc (Franciaország), 2000.

18. Szöllösi, Gy., Kun, I., and Bartók, M.,
Heterogeneous Catalytic Enantioselective Hydrogenation of the C=N Group over Cinchona Alkaloid Modified Palladium Catalyst
ISCD 12 Chirality 2000, The International Symposium on Chirality, C-45, Chamonix Mont-Blanc (Franciaország), 2000.
19. Mastalir, Á., Király, Z., Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,
Stereoselective Alkyne Hydrogenation over Low-loaded, Organophilic Pd-Montmorillonite Catalysts
11th International Symposium on Intercalation Compounds, PII-16, Moszkva (Oroszország), 2001.
20. Mastalir, Á., Bartók, M., Szöllösi, Gy., Király, Z., and Rázga, Zs.,
Preparation of Dihydrocinchonidine Modified Platinum Nanoparticles Immobilized in Swelling Clay Minerals.
11th International Symposium on Intercalation Compounds, PII-17, Moszkva (Oroszország), 2001.
21. Mastalir, Á., Király, Z., Szöllösi, Gy., and Bartók, M.,
Stereoselective Alkyne Hydrogenation over Low-loaded, Pd-Montmorillonite Catalysts
17th North American Catalysis Society Meeting, 88, Toronto (Kanada), 2001.
22. Szöllösi, Gy., Mastalir, Á., Bartók, M., and Dékány, I.,
Platinum Immobilization on Clays. Preparation and Application in Heterogeneous Catalytic Hydrogenations
17th North American Catalysis Society Meeting, P-1, Toronto (Kanada), 2001.
23. Szöllösi, Gy., Bartók, M.,
Enantioszelektív Michael-addíció cinkona alkaloidok jelenlétében
Magyar Kémikusok Egyesülete, Vegyészkonferencia, P-83, Hajdúszoboszló, 2001.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt köszönöm Dr. Bartók Mihály egyetemi tanárnak, az MTA rendes tagjának, lelkiismeretes témavezetését, folyamatos szakmai tanácsadását és hogy biztosította munkám elvégzéséhez a szükséges feltételeket, de elsősorban előlegezett bizalmát és a lehetőséget, hogy irányítása mellett végezhettem munkámat.

Köszönöm Dr. Molnár Árpád egyetemi tanárnak hasznos tanácsait és a közlemények összeállításában nyújtott segítségét. Külön köszönet illeti Dr. Sárkány János tudományos főmunkatársat a kimerítő, problémafelvető vitákért és tapasztalatainak önzetlen átadásáért. Köszönettel tartozom Dr. Török Béla tudományos főmunkatársnak a gyümölcsöző együttműködéséért és hasznos tanácsaiért.

Köszönet illeti a Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékének összes dolgozóját, akik a szükség szerinti szíves támogatásuk és segítségük mellett kellemes és jó kedélyű környezetükkel, őszinte véleményükkel valamint közérzetjavító hatásukkal segítették munkámat.

Köszönöm Dr. Kiricsi Imre egyetemi tanárnak, az infravörös spektroszkópiás mérések kivitelezésének lehetőségét valamint az Alkalmazott Kémiai Tanszék dolgozóinak a mérések során nyújtott segítséget. Köszönöm Dr. Dékány Imre egyetemi tanárnak, az MTA rendes tagjának, az XRD méréseket valamint Ráczné Kun Klára technikusnak ezek kivitelezését. Köszönettel tartozom Dr. Szakonyi Gerdának a TEM felvételek elkészítéséért.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm szüleimnek és testvéreimnek személyiségalkító hatásukat, tevékenységem iránti állandó érdeklődésüket, fejlődésre ösztönző támogatásukat és szüntelen buzdításukat.